

Thermomechanische und bruchmechanische Eigenschaften nanopartikelverstärkter Epoxidharze

MASTERARBEIT

von

Simon Stadelmann, BSc

durchgeführt und erstellt am

Polymer Competence Center Leoben

und am

**Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz

Begutachtung: O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang

Leoben, 19. März 2009

DANKSAGUNG

Ich möchte mich zu Beginn bei Herrn **O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang** für die Möglichkeit, meine Masterarbeit am Polymer Competence Center Leoben (PCCL) und am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe (IWPK) durchzuführen, bedanken. Ich möchte hierbei auch ausdrücklich auf die hervorragenden Arbeitsbedingungen und das professionelle Umfeld am PCCL hinweisen, welche zum Erfolg meiner Masterarbeit wesentlich beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn **Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz** für das entgegengebrachte Vertrauen, die Betreuung und Unterstützung bei der Durchführung meiner Masterarbeit.

Weiters möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des PCCL und des IWPK bedanken, für deren Hilfestellung und technischen Support bei thermo- und bruchmechanischen Messungen. Ich möchte mich aber auch explizit bei den Personen bedanken, die schon vor Beginn der Masterarbeit sich im übergeordneten Forschungsprojekt „Nanoparticle Screening for Applications in Thermoset Nanocomposites (SetScreen)" engagiert und dieses vorangetrieben haben.

Nicht zu vergessen gilt mein Dank auch dem MCL (Material Center Leoben). Besonders möchte ich mich hier bei Herrn **Dr. Günther Maier**, für die Durchführung röntgenspezifischer Untersuchungen, bedanken.

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Projekt „Nanoparticle Screening for Applications in Thermoset Nanocomposites (SetScreen)" am Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Verbundprojektes "Performance Optimization of Polymer Nanocomposites (NanoComp)" erstellt und von der Austrian NANO-Initiative unter Beteiligung der FACC AG und der ISOVOLTA AG gefördert.

KURZFASSUNG

In den letzten Jahren erlangten nanopartikelverstärkte Duromerwerkstoffe aufgrund ihres Potentials für signifikante mechanische und thermo-mechanische Eigenschaftsverbesserung zunehmendes Interesse. Nachdem diesbezüglich in der wissenschaftlichen Literatur bereits über vielversprechende Ergebnisse berichtet wurde, ist deren technologische Umsetzbarkeit sowie in weiterer Folge die industrielle Nutzbarkeit dieser Möglichkeiten in Form kommerziell verfügbarer Produkte gegenwärtig nur ansatzweise vorhanden.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit war es, kommerziell verfügbare Nanopartikeltypen hinsichtlich der thermo- und bruchmechanischen Eigenschaften eines gehärteten Standard-Epoxidharzes zu untersuchen. Es wurden sowohl sphärische Partikeltypen wie Siliziumdioxid (SiO₂) und Partikel mit Core-Shell-Aufbau wie Core-Shell-Rubber's (CSR) und Core-Shell-Silicon's (CSS) als auch Karbon-Nanofasern (CNF) eingesetzt. Für die Werkstoffcharakterisierung wurden die unterschiedlichen Nanopartikeltypen in Konzentrationen von 1, 2, 4, und 8 Gew.-% in die Standard-Epoxidharzformulierung eingemischt und in Plattenform ausgehärtet. Der Aushärtungszustand jedes Epoxidharztypes wurde mit DSC-Messungen überprüft. Im Rahmen der mechanischen Charakterisierung wurden nach einer Basischarakterisierung mit monotonen Zugversuchen, die maßgebenden Schlüsseleigenschaften wie temperaturabhängiger E-Modul $E'(T)$ und Glasübergangstemperatur (T_g) in der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) sowie Risszähigkeit (K_{IC}) und kritische Energiefreisetzungsrate (G_{IC}) in monotonen bruchmechanischen Untersuchungen bestimmt. Ergänzende Untersuchungen mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) und Rasterelektronenmikroskop (REM) sollten Auskunft über die Verteilungsqualität der Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix geben.

Eine simultane Anhebung des E-Moduls und der Risszähigkeit der untersuchten nanopartikelverstärkten Epoxidharzformulierungen konnte ausschließlich für Core-Shell-Partikel im Konzentrationsbereich bis 4 Gew.-% festgestellt werden. Bei einem Anstieg der Risszähigkeiten (K_{IC}) von 0,89 auf bis zu 1,42 MPam^{0.5} (+60 %) zeigte sich parallel dazu zumindest eine tendenzielle Zunahme der E-Modulwerte von 2680 auf 2730 MPa. Demgegenüber konnte für die SiO₂- und CNF-verstärkten

Harzformulierungen lediglich ein Anstieg der E-Modulwerte mit einem merklichen Abfall der Risszähigkeiten festgestellt werden. Als Gründe für diese einseitige Eigenschaftsverbesserung können die zum Teil in der REM-Analyse festgestellten Agglomeratbildungen der SIO₂-Partikel sowie die schlechte Faser-Matrixanbindung der CNF-Partikel vermutet werden.

ABSTRACT

In recent years thermoset nanocomposites have become more important, because of their high potential for significant property improvements, such as mechanical and thermo-mechanical deformation and fracture properties. Although promising performance enhancements have been reported in the scientific literature, their transformation to industrial and commercial products are still lagging behind, especially concerning the engineering and technological issues.

The primary goal of the present thesis was to screen the potential of commercially available nanoparticles to improve mechanical and thermo-mechanical performance properties such as modulus, fracture properties and glass transition of cured thermoset matrix nanocomposites. The following particle types: core shell rubber (CSR), core shell silicon (CSS), silica particles (SIO₂) and carbon nanofibers (CNF) were dispersed in a standard epoxy resin in various nanoparticle concentrations from 1, 2, 4 and 8 wt.%. Different nano-reinforced formulations were produced, and subsequently cured in form of plaques for specimen preparation. The curing state of each epoxy type was characterized by DSC. The monotonic tensile test was applied to determine the basic mechanical properties. The key properties of the matrices were the dynamic modulus ($E'(T)$) and the glass transition temperature (T_g) which was determined by thermo-mechanical analysis (DMA) as well as the fracture toughness (K_{IC}) and the energy release rate (G_{IC}) which was determined by fracture-mechanical analysis. Furthermore, the nanoparticle/resin formulations were investigated by small-angle X-ray scattering (SAXS) and scanning electron microscopy (SEM) in order to prove the quality of dispersion of the nanoparticles in the epoxy resin matrices.

As a main result, the intended effects of nano-particle reinforcement with simultaneous enhancement of both, modulus and toughness related properties, could partly be shown for core-shell formulations with a low particle content range up to 4 wt.%. In case of the core shell particle reinforcement a significant increase of the fracture toughness from about 0.89 up to 1.42 MPam^{0.5} (+60%) was found along with slight increase of the modulus values from about 2680 up to 2730 MPa. On the other hand, SIO₂ and CNF reinforcement induced only an increase of the modulus with a clear decrease of the fracture toughness. This phenomenon can be explained either by the agglomeration of SIO₂-particles or by the low adhesion between the CNF and the matrix which were confirmed by SEM.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG | 7 |
| 2 | GRUNDLAGEN | 9 |
| 2.1 | Epoxidharze für Prepreganwendung | 9 |
| 2.2 | Nanopartikel für Epoxidharze..... | 12 |
| 2.2.1 | Sphärische Nanopartikel..... | 12 |
| 2.2.2 | Fasrige Nanopartikel | 18 |
| 2.3 | Thermo-mechanische Eigenschaften von Epoxidharzen (DMA) | 21 |
| 2.4 | Bruchmechanische Eigenschaften von Epoxidharzen..... | 23 |
| 3 | EXPERIMENTELLES..... | 27 |
| 3.1 | Einsatzstoffe und Nomenklatur..... | 27 |
| 3.2 | Prüfprogramm | 29 |
| 3.3 | Harzplattenherstellung | 30 |
| 3.4 | Physikalische und mechanische Prüfverfahren | 34 |
| 3.4.1 | Verteilungsanalyse der Nanopartikel (SAXS, REM)..... | 34 |
| 3.4.1.1 | Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) | 35 |
| 3.4.1.2 | Rasterelektronenmikroskop (REM) | 37 |
| 3.4.2 | Differenz-Thermokalorimetrie (DSC)..... | 38 |
| 3.4.3 | Monotoner Zugversuch..... | 41 |
| 3.4.4 | Dynamisch-mechanische Untersuchung (DMA)..... | 42 |
| 3.4.5 | Bruchmechanische Untersuchung (K_{Ic} , G_{Ic}) | 44 |
| 4 | ERGEBNISSE | 46 |
| 4.1 | Verteilungsqualität der Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix | 46 |
| 4.2 | Aushärtungszustand der nanoverstärkten Epoxidharzplatten | 51 |
| 4.3 | Zugeigenschaften..... | 53 |
| 4.4 | Thermo-mechanische Eigenschaften | 56 |
| 4.5 | Bruchmechanische Eigenschaften | 64 |
| 4.6 | Eigenschaftsmodifizierung durch Nanopartikelverstärkung | 69 |
| 5 | ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG..... | 75 |
| 6 | LITERATUR | 77 |
| 7 | ANHANG..... | 85 |
| 7.1 | DSC-Kurvenverläufe | 85 |
| 7.2 | Repräsentative Kurvenverläufe aus dem Zugversuch | 94 |
| 7.3 | Repräsentative Kurvenverläufe aus der DMA | 96 |

| | |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha(T)$ | Wärmeleitfähigkeit |
| $\tan\delta$ | Verlustfaktor |
| E' | Speichermodul |
| E'' | Verlustmodul |
| E^* | Komplexer Modul |
| ω | Winkelgeschwindigkeit |
| σ_A | Spannungsamplitude |
| ε_A | Dehnungsamplitude |
| $T_{g \text{ onset}}$ | Glasübergangstemperatur Onset aus der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA); ausgewertet am Beginn des Glasübergangs (Onset) |
| $T_{g \text{ tan}\delta}$ | Glasübergangstemperatur aus der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA); ausgewertet beim max. Verlustfaktor ($\tan \delta$) |
| $T_{g \text{ DSC}}$ | Glasübergangstemperatur als Onset-Temperatur des stufenförmigen Kurvenabfalls im Glasübergangsbereich; ausgewertet am Beginn des Glasübergangs; Differential Scanning Calorimetry (DSC) |
| σ_M | Zugspannung |
| σ_Y | Streckspannung |
| σ_B | Bruchspannung |
| ε_B | Bruchdehnung |
| K_{Ic} | Spannungsintensitätsfaktor |
| G_{Ic} | Energiefreisetzungsrate |
| F_{max} | Maximalkraft |
| B | Prüfkörperdicke (mm) |
| a | Ausgangsriszlänge (mm) |
| W | Prüfkörperbreite (mm) |
| μ | Querkontraktionszahl, Poissonzahl |
| n | Beugungsordnung |
| λ | Wellenlänge |
| d | Abstand der Netzebenen |
| θ | Winkel zur Netzebene |

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Das große Gebiet der Nanotechnologie ist in der gegenwärtigen Zeit eines der populärsten Gebiete für die Wissenschaft und Entwicklung, welches viele technische Disziplinen umfasst. Nanotechnologie wurde von den Wissenschaftlern Paul und Robeson definiert als „Die Herstellung, Entwicklung, Charakterisierung, unter Zuhilfenahme von Materialien, Bausteinen, und Systemen in einem Dimensionsbereich von 0,1 nm bis 100 nm, die neuartige und signifikante physikalische, chemische und biologische Eigenschaftsverbesserungen, Funktionen, Phänomene und Prozesse aufgrund ihrer Größe im Nanometerbereich vorweisen“ (Paul und Robeson, 2008). Die in der heutigen Zeit üblicherweise in der Luft- und Raumfahrt, Automobilindustrie und im Maschinenbau zum Einsatz kommenden Konstruktionsmaterialien gelangen zunehmend an die Grenzen dessen, was mit passiven Strukturen erreicht werden kann. Eine der Hauptzielrichtungen in der heutigen Entwicklung polymerer Konstruktionswerkstoffe ist die Steigerung der Elastizitätsmodulwerte bei gleichzeitiger Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften, um damit eine erhöhte Bauteilsteifigkeit bei verbesserter Schadenstoleranz zu erreichen (Lang et al., 1986; Lang et al., 1988; Lang und Herrmann, 1990; Lang et al., 1990; Schneider und Lang, 1990) Die gegenwärtig verfügbaren Technologien ermöglichen einerseits eine Steifigkeitsverbesserung durch konventionelle Hartpartikelverstärkung, oftmals mit einer signifikanten Verschlechterung der Zähigkeitseigenschaften der Matrixwerkstoffe (Spanoudakis und Young, 1984). Andererseits bringt die Matrixmodifizierung mit Weichpartikeln zwar eine Verbesserung der Werkstoffzähigkeit jedoch zu Lasten der Modulwerte (Lang et al., 1987).

Eine simultane Verbesserung sowohl der steifigkeits- als auch der zähigkeitsdominierenden Werkstoffeigenschaften konnte nachweislich durch neuartige nanopartikelverstärkte Werkstoffformulierungen erreicht werden. (Becker et al., 2002; Kornmann et al. 2002; Gojny et al., 2004; Balakrishnan et al., 2005; Miyagawa und Drzal, 2005a; Liu, 2001; Blackman et al., 2007). Diese Untersuchungen sind allerdings beschränkt auf den Labormaßstab. Hinweise auf eine technologische Umsetzung im industriellen Maßstab wurden im Rahmen einer aktuellen Literaturrecherche nicht gefunden (Stelzer, 2008).

Zielsetzung der Masterarbeit ist es, für Standard-Epoxidharze, die als Matrixwerkstoffe für Faserverbundanwendungen eingesetzt werden, die potentielle Eigenschaftsverbesserung durch kommerziell verfügbare Nanopartikeltypen zu untersuchen. Folgender methodischer Ansatz wurde dafür gewählt:

1. Die Herstellung homogener nanopartikelverstärkter Epoxidharzformulierungen mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen
2. Die Aushärtung und Herstellung von Standardprüfkörpern für eine effiziente Werkstoffprüfung
3. Die Überprüfung des Aushärtungsgrades sowie der Partikelverteilung
4. Die Durchführung thermo-mechanischer und bruchmechanischer Versuche zur Untersuchung des Verbesserungspotentials unterschiedlicher Partikeltypen sowie des Einflusses der Partikelkonzentration auf die Werkstoffeigenschaften.

Das Ergebnis der Masterarbeit soll zeigen, inwieweit gegenwärtig kommerziell verfügbare Nanopartikeltypen die anwendungsrelevanten Schlüsseleigenschaften von Epoxidharzen sowohl bezüglich des E-Modulniveaus als auch bezüglich des Zähigkeitsverhaltens gleichzeitig verbessern können.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Epoxidharze für Prepreganwendung

Epoxidharze sind heute aufgrund ihres außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaftsprofils, das sich durch hohe Festigkeit und ein hohes Elastizitätsmodulniveau bei gleichzeitig niedriger Dichte auszeichnet, die meistverwendeten Matrixharze für moderne Hochleistungs-Verbundwerkstoffe (Lang et al., 1986). Daneben weisen Epoxidharze noch eine Reihe weiterer Vorzüge auf, wie sehr gute Haft- und Klebeeigenschaften, hohe Temperaturbeständigkeit (bis ca. 200 °C) und gute elektrische Eigenschaften, wie z.B. eine hohe Durchschlagfestigkeit (Ellis, 1993; Oberbach, 2001). Die Hauptaufgabe der Matrix im Verbund ist einerseits die Verteilung der Spannungen auf das Verstärkermaterial (Faser) und andererseits die Versteifung der Struktur des Verbundes (Wörndle, 1996).

Der Grundbaustein der Epoxidharze ist ein Dreiring, der im einfachsten Fall, Ethylenoxid, aus zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom besteht. Die in Abb. 2.1 dargestellte Epoxy-Gruppe wird auch Oxiran-Gruppe genannt.

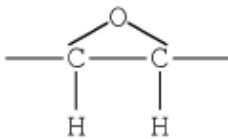


Abb. 2.1: Oxiran-Gruppe (Ethylenoxid).

Bei den Epoxidharzen handelt es sich um meist oligomere Moleküle mit bi- oder multifunktionellen endständigen Oxirangruppen, die durch Umsetzung von H-aktiven Verbindungen wie Amine, Phenole, Alkohole oder Carbonsäuren (Härter) mit Epichloridhydrin und nachfolgender Dehydrochlorierung hergestellt werden. Häufig verwendete Epoxidharze basieren auf Bisphenol A (BPA) und Epichlorhydrin und werden DGEBA (diglycidylether of bisphenol A) genannt, s. Abb. 2.2 (Ebeling et al., 1988; Ehrenstein und Bittmann, 1997; Domininghaus, 1998).

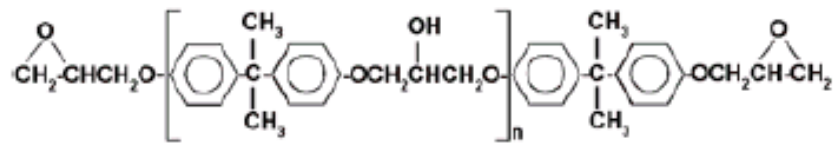


Abb. 2.2: Chemische Struktur von DGEBA.

Die Vernetzung geschieht in einer Polyadditionsreaktion in der einzelne Atome, meist Wasserstoff, von einer Monomerenart zur anderen wandern und die Monomere sich kovalent verbinden. Die Monomere müssen dabei in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander eingesetzt werden. Nachdem die Reaktionen im Allgemeinen nicht schnell ablaufen werden zusätzlich Beschleuniger verwendet. Abb. 2.3 stellt eine mögliche Vernetzungsreaktion von Epoxiden mit einem Diaminhärter dar, wobei der Oxiranring durch Anlagern eines Wasserstoffatoms aus dem Reaktionspartner Diamin aufgebrochen wird.

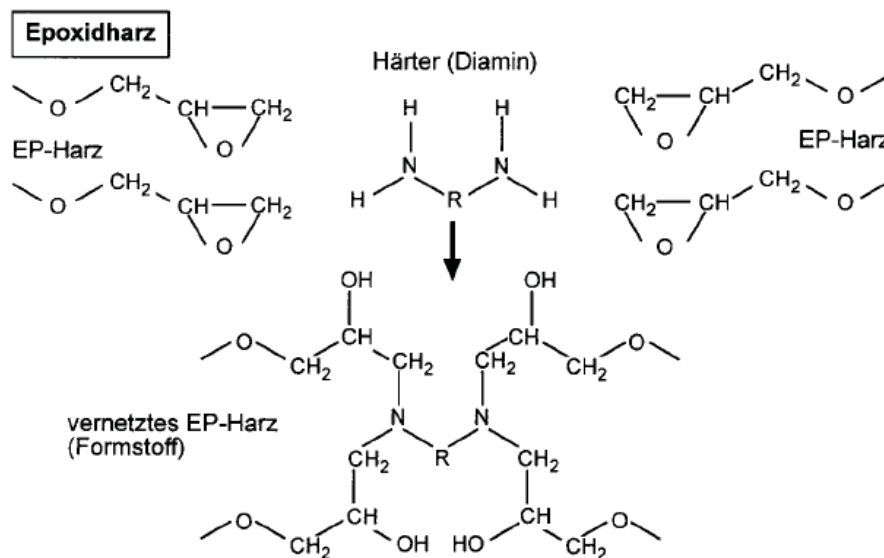


Abb. 2.3: Amin-Härtung von Epoxidharzen durch Umlagerung eines H-Atoms (Quelle: Ehrenstein und Bittmann, 1999).

Der Aushärte- bzw. Vernetzungsgrad ist eines der wichtigsten Charakterisierungsmerkmale von Duroplasten. Ein 100%iger Aushärtegrad würde bedeuten, dass alle reaktionsfähigen Gruppen des Harzes und Härter miteinander reagiert haben. Dies ist jedoch in der Praxis nur näherungsweise zu erreichen, da nie alle Vernetzungspartner zueinander finden. Die Höhe des Aushärtegrades ist von der Aushärtetemperatur, Aushärtezeit und vom Harztyp abhängig. Um gute

Eigenschaften wie z.B. hohes E-Modulniveau, Festigkeit, Wärmeformbeständigkeit und chemische Beständigkeit zu gewährleisten, ist ein möglichst hoher Aushärtegrad anzustreben (Delmonte et al., 1988; Ehrenstein und Bittmann, 1999; Wolfahrt, 2009). In Abb. 2.4 sind die unterschiedlichen Vernetzungszustände schematisch dargestellt.

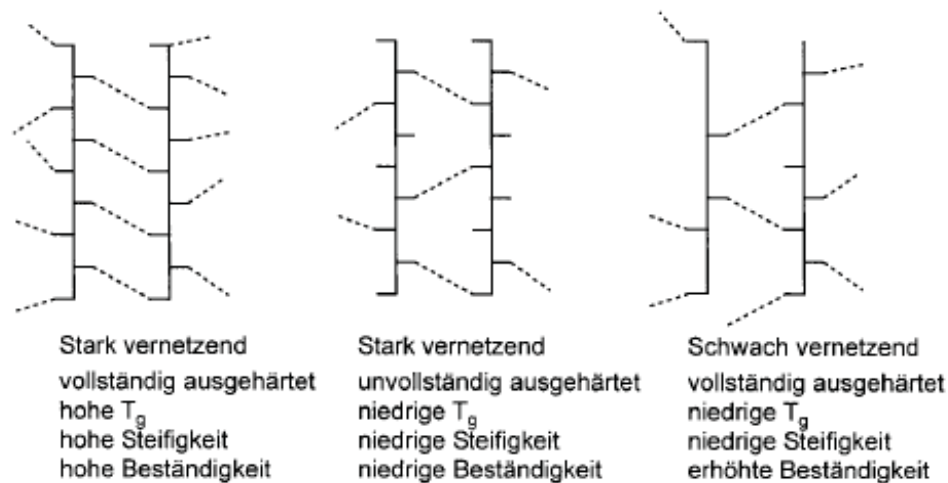


Abb. 2.4: Schematische Darstellung unterschiedlicher Vernetzungszustände (Quelle: Ehrenstein und Bittmann, 1999).

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten Reinharzsysteme zu modifizieren, um sie den individuellen Einsatzbereichen anzupassen. So besteht z.B. die Möglichkeit das Harzsystem mit Hilfe konventioneller Weichpartikel zu flexibilisieren, um die Impacteigenschaften zu verbessern. Lang et al. untersuchte dazu ein konventionell zähigkeitsmodifiziertes Epoxidharz auf deren mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften (Lang et al., 1987). Dabei konnte für einen Elastomeranteil von 6,6 Gew.-% eine Erhöhung der kritischen Energiefreisetzungsrates (G_{IC}) von 88 % erreicht werden, begleitet von einem E-Modulabfall von mehr als 20 %. In ähnlicher Weise ist es möglich durch Zugabe von konventionellen Hartpartikeln die Festigkeit und Steifigkeit deutlich zu erhöhen, allerdings oft verbunden mit einem Rückgang der Bruchzähigkeit (Nielsen, 1975; Spanoudakis und Young, 1984a; Srivastava und Shembekar, 1990). Eine simultane Verbesserung des E-Modulniveaus sowie der Zähigkeitseigenschaften von Epoxidharzen wird neuerdings zumindest in Laborversuchen mit Nanopartikelverstärkung erreicht, was im Folgenden näher beschrieben wird.

2.2 Nanopartikel für Epoxidharze

Nanoskalige Partikel deren Abmessung zumindest in einer Dimension weniger als 100 nm betragen, haben das Potential u.a. die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften von Kunststoffen gleichzeitig zu verbessern (Thostenson et al., 2005; Hussain et al., 2006). Vor allem die gleichzeitige Anhebung des E-Moduls und der Risszähigkeit ist dabei von besonderem technischem Interesse. Für derartige Eigenschaftsverbesserungen unter Verwendung kommerziell verfügbarer Einsatzstoffe bieten sich insbesondere sphärische Nanopartikel mit Core-Shell-Aufbau, SiO₂-Nanopartikel sowie faserartige Nanopartikel in Form von Kohlenstoff-Nanofasern und Carbon-Nanotubes an (Stelzer, 2008).

2.2.1 Sphärische Nanopartikel

Sphärische Nanopartikel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie bei kugelförmiger Gestalt den Durchmesser von 100 nm unterschreiten. Das anorganische Siliziumdioxid als aktiver Füllstoff im Mikrometerbereich, wird aufgrund seiner Härte und auch wegen des günstigen Preises gerne eingesetzt. Es kann mit diesem konventionellen Füllstoff oftmals das Eigenschaftsprofil nur einseitig verbessert werden, z.B. E-Modul, wobei die Risszähigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt und Partikeldurchmesser signifikant abnimmt (Spanoudakis und Young, 1984; Cantwell, 1990; Srivastava und Shembekar, 1990). Siliziumdioxid als aktiver Füllstoff im Nanometerbereich bringt aufgrund einer aktiven Oberfläche und einer erhöhten spezifischen Oberfläche den großen Vorteil mit sich, gleichzeitig Eigenschaften wie z.B. E-Modul und Risszähigkeit zu verbessern (Blackman et al., 2007). Bei den verwendeten sphärischen SiO₂-Nanopartikel handelt es sich um oberflächenmodifizierte Partikel. Die organische Oberflächenmodifizierung soll dabei eine gute Dispergierung des Additivs und verbesserte Anbindung an das Basisharz (Matrix) sicherstellen, um die Eigenschaftsverbesserungen des Composites hochzuhalten. Eine homogendisperse Phase wie sie in Abb. 2.5 zu sehen ist, ist dabei Grundvoraussetzung, um eine optimale Anbindung der Nanopartikel an die Matrix zu gewährleisten und so für eine effiziente Steigerung mechanischer und thermischer Eigenschaftskennwerte sorgt.

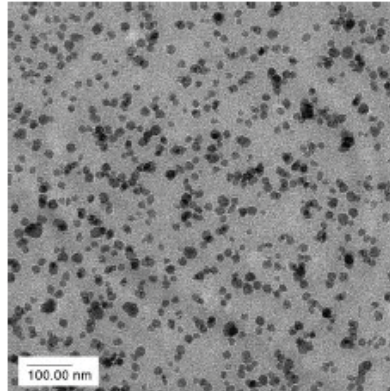


Abb. 2.5: Das TEM zeigt eine homogen verteilte Dispersion von SiO_2 -Nanopartikel in einem Epoxidharz (Quelle: Kinloch, 2005).

Bei der Verwendung von Siliziumdioxid-Nanopartikel im Verbund wird in der Literatur über einen beachtlichen Modul-Anstieg und Anstieg der Streckgrenze berichtet (Landes et al., 1993; Ragosta et al., 2005; Blackman et al., 2007). Ebenso besitzen sie die Fähigkeit schon mit geringem Gewichtsanteil den E-Modul des verstärkten Werkstoffes merklich zu erhöhen und dabei die Risszähigkeit positiv zu beeinflussen, ohne dabei die Verarbeitungseigenschaften und das Aushärteverhalten wesentlich zu beeinflussen. Für den Anstieg des E-Moduls werden als dominierende Einflussfaktoren die Füllstoffkonzentration, die Füllstoffgeometrie, der E-Modul der Komponenten im Verhältnis zur Matrix und die Art und Weise der Partikeleinlagerung genannt. Das Grenzflächen (Interface)- und Adhäsionsverhalten zeigt hingegen nur einen geringen Einfluss auf den Elastizitätsmodul. In diversen Veröffentlichungen wird neben einer Modulerhöhung auch über eine sukzessive Steigerung der Harzzähigkeit berichtet (Zheng, et al., 2003; Guo und Li, 2007; Blackman, et al., 2007; Zhao und Lua, 2008). Im Labormaßstab sind mit geringem Modifikatoranteil eine Steigerung des kritischen Spannungsintensitätsfaktor bis zu 50 % erreicht worden (Johnsen et al., 2007).

Für den Einsatz von hochmoduliger SiO_2 Mikropartikel werden für das mikro-mechanische Deformationsverhalten verschiedene Formen diskutiert welche auch für Nanopartikel relevant sein könnten (s. Abb. 2.6): Crack-Pinning-Mechanismus, Partikelbrückenbildung (a), Rissablenkung (b), Partikel-Matrix-Ablösung (Debonding) (c), Rissverzweigung (d), Mikrorissbildung (e) und die Bildung von lokalen Scherbändern in der Matrix (Kraus et al., 1997; Lee and Yee, 2001; Cantwell et al., 1990).

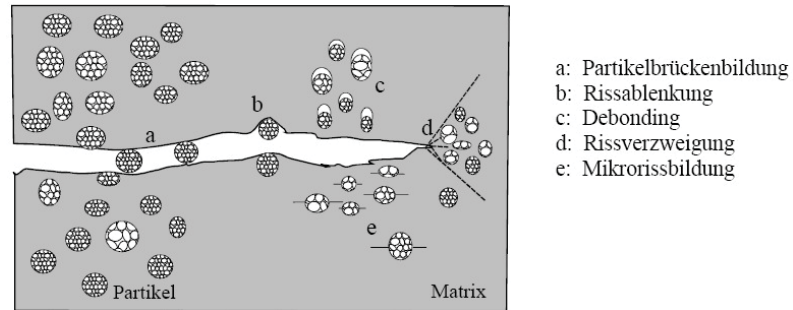


Abb. 2.6: Schematische Darstellung von Zähigkeitsmechanismen von partikelgefüllten Epoxidharzen (Quelle: Walter, 2003).

Die Anwendung von konventionellen Füll- bzw. Verstärkungsstoffen im Verbundsystem führt während der Belastung vorrangig zu einer Rissablenkung an den Partikeln. Voraussetzungen für dieses Verhalten sind eine gute Haftung zwischen der Matrix und den Partikeln. Diese Ablenkung umfasst sowohl das Umlaufen des Risses um ein Hindernis (Partikel) als auch seine Verzweigung. Beides führt zu einer Vergrößerung der wirksamen Bruchflächen und somit zu einer Erhöhung der Zähigkeit (Moloney et al., 1983).

Als weiterer bedeutender zähigkeitserhöhender Mechanismus für teilchengefüllte Epoxidharze kann auch der Crack-Pinning-Prozess, als Rissabstumpfungsverhalten, angesehen werden (Walter, 2003). Die Wirkungsweise basiert auf einer Arretierung der Rissfront beim Auftreffen auf die Partikel. Die Rissausbreitung kommt zum Stillstand und der Riss dehnt sich bogenförmig zwischen den Partikeln aus ($L_{\text{Füllstoff}} > L_{\text{ungefüllt}}$), wobei L für die Länge der Rissfront steht (s. Abb. 2.7). Mit weiterer Belastung vergrößert sich die Rissfront, wobei die Rissenergie auf eine größere Fläche verteilt wird und so zu einer Steigerung der Risszähigkeit infolge des erhöhten Energieverbrauchs führt.

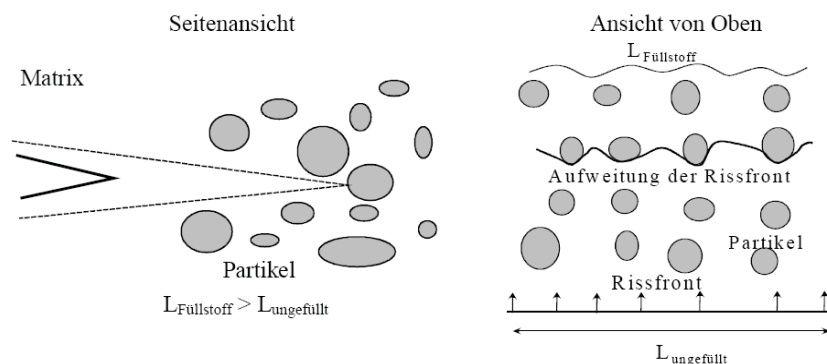


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Crack-Pinning-Mechanismus (L = Länge der Rissfront) (Quelle: Walter, 2003).

Die einzelnen Deformationsformen zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Prüftemperatur und Prüfgeschwindigkeit (s. Abb. 2.8). Im unteren Temperaturbereich ($< 60\text{ °C}$) wird sowohl bei kleinen als auch bei hohen Prüfgeschwindigkeiten hauptsächlich der Debondingprozess (Ablösen der Partikel von der Matrix) beobachtet. Im mittleren Temperaturbereich (60 °C bis 90 °C) kommt es zu einer Abhängigkeit des Deformationsverhaltens von der Prüfgeschwindigkeit. So wurde hierbei neben dem Debondingprozess bei kleinen Prüfgeschwindigkeiten eher die Bildung von lokalen Deformationszonen vor der Rissspitze (Verzweigung) registriert. Im hohen Temperaturbereich ($> 90\text{ °C}$) zeigt das Deformationsverhalten dagegen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit (Walter, 2003). Inwieweit all diese Mechanismen auch auf Nanopartikel zutreffen, ist in der aktuellen Literatur nicht gänzlich geklärt.

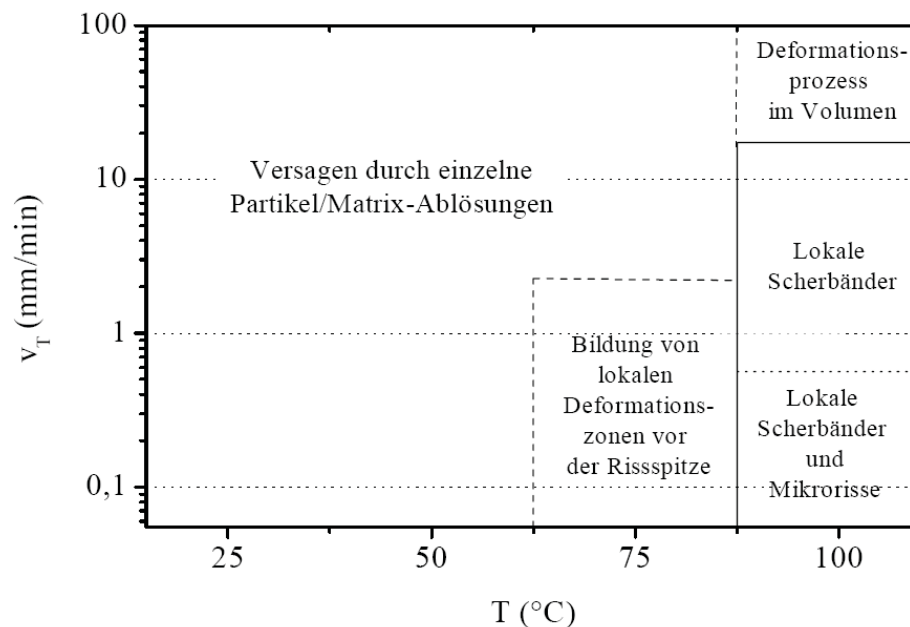


Abb. 2.8: Deformationsformen von gefüllten Epoxidharzwerkstoffen in Abhängigkeit von der Traversengeschwindigkeit und der Temperatur (Quelle: Cantwell et al. 1990).

Neben den herkömmlichen, kolloidalen Nanopartikeln haben sich auch komplexere Nanopartikel mit Core-Shell-Aufbau bewährt, wie zum Beispiel die verwendeten Core-Shell-Rubber (CSR) oder Core-Shell-Silicon (CSS) Nanopartikel. Im Gegensatz zu so genannten Kautschukdomänen, meist Copolymere, welche dem Epoxidharz vor dem Aushärten zur Zähigkeitsverbesserung beigelegt und auch während des

Härtungsprozesses im Epoxidharz selbst gebildet werden, liegen die Kautschukdomänen der CSR's und CSS's von Anfang an als diskrete Teilchen vor und werden nicht erst während der Härtung ausgebildet. In der vorliegenden Arbeit werden Methylmethacrylat-Butadien-Styrene als CSR (s. Abb. 2.9 a) und Methylmethacrylat-Silicon-Styrene als CSS untersucht. Jeder einzelne Core-Shell-Partikel besteht grundsätzlich aus einem aktiven Bestandteil (Core) und einer organischen Hülle (Shell), die unterschiedlich in ihrer Morphologie sein können (s. Abb. 2.9 b). Diese Partikel sind ebenfalls Oberflächenmodifiziert und tragen an ihrer Außenschicht Hydroxyl-, Carboxyl-, oder Epoxyendgruppen, die sie verträglicher mit dem jeweiligen Epoxidharz machen (Fröhlich et al., 2004).

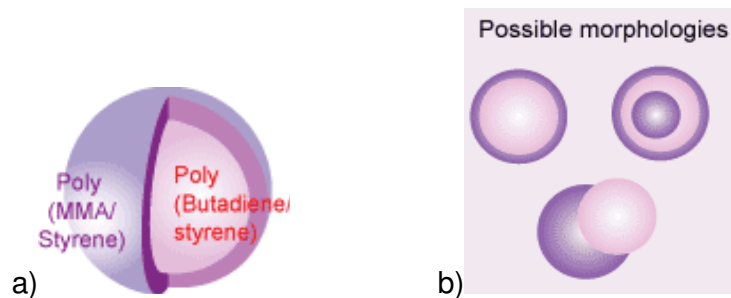


Abb. 2.9: a) Darstellung eines Methylmethacrylat-Butadien-Styrene (MBS) Core-Shell-Rubber Partikel und b) einige mögliche Morphologien von Core-Shell-Partikel (Quelle: www.specialchem4polymers.com).

Die MMA-Schale (Shell) hat dabei drei wesentliche Hauptaufgaben zu erfüllen:

- Einbindung der elastomeren Phase zur Verbesserung der Partikelhandhabung (hervorragende Pulvereigenschaften)
- Problemlose Dispergierung in die Polymermatrix (Verhinderung von Agglomeratbildung)
- Gute Anbindung an die Polymermatrix durch die funktionellen Gruppen der MMA-Schale

Der Kern als Butadien-Rubber besitzt eine hervorragende Elastizität auch in tiefen Temperaturbereichen und wird üblicherweise von -80 °C bis 90 °C eingesetzt. Ein Silicon-Rubber als Kernkomponente weist ebenfalls eine sehr gute Elastizität auf, kann aber im Vergleich zum Butadien-Rubber in einem weit größeren Temperaturbereich von -100 °C bis 180 °C dauerhaft eingesetzt werden, sodass

Zähigkeitsverbesserungen in einem weit höheren Temperaturbereich möglich sind (Oberbach, 2001). Aus einer Vielzahl von wissenschaftlichen Berichten ist zu entnehmen, dass Core-Shell Nanopartikel die Fähigkeit besitzen, die Risszähigkeit von Duroplasten maßgeblich zu verbessern ohne dabei die thermo-mechanischen Eigenschaften negativ zu beeinflussen (Sue et al., 1994; Lin und Shieh, 1998; Wang et al., 2000).

In Abb. 2.10 sind Deformationsanteile elastomergefüllter Epoxidharze (Mikropartikel) aufgeführt. Inwieweit diese energieverzehrenden Mechanismen auch für Nanopartikel Gültigkeit finden ist noch nicht geklärt, soll aber für die Diskussion der gegenständlichen Ergebnisse kurz erwähnt sein.

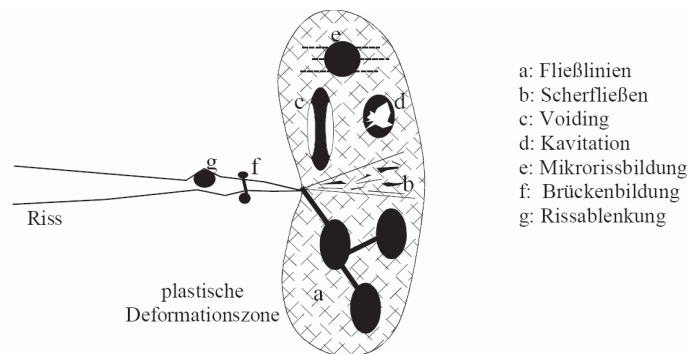


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Deformationsmechanismen für reaktive Flexibilisatoren (Quelle: Höffin, 1995).

Während einer Belastung tritt bei einigen Epoxiden in der Matrix ein energiedissipierendes Aneinandergleiten von Kettensegmenten auf und führt auf der Bruchoberfläche zu Fließlinien, die häufig im Winkel von 45° zur Hauptspannungsrichtung orientiert sind (s. Abb. 2.10 a). Im Weiteren tritt in der Matrix Scherfließen (Shear Yielding) auf, das zum einen in die Bildung von Scherbänder (Shear banding) und zum anderen in ein diffuses Scherfließen (Diffuse Shear Yielding) (s. Abb. 2.10 b) unterteilt werden kann. Daneben werden in der Literatur auch die Deformationen der reaktiven Flexibilisatoren im Zusammenhang mit der Bildung von Hohlräumen (Voiding) (s. Abb. 2.10 c) dem Aufreißen von Elastomerpartikeln an der Rissoberfläche (Kavitation) (s. Abb. 2.10 d) und der Mikrorissbildung (s. Abb. 2.10 e) als energieverzehrende Mechanismen diskutiert. In vielen Fällen kann im Deformationsverhalten eine Weißfärbung, bedingt durch die

Hohlraumbildung, beobachtet werden. Für den Fall, dass der Riss auf einen Partikel stößt, wird der Brückenbildungsmechanismus (Bridging) (s. Abb. 2.10 f) postuliert, bei dem sich Elastomerpartikel wie ein Gummiband über den fortlaufenden Riss legen. In Abb. 2.10 g) wird der Rissablenkungsmechanismus (Crack Deflection) dargestellt, bei dem in der Regel keine Deformation von Matrix und Modifikator stattfindet. Es kommt zu einer Ablenkung bzw. Verzweigung des Risses.

2.2.2 Fasrige Nanopartikel

Es werden in diesem Abschnitt die verwendeten Carbon-Nanofasern (CNF) als Verstärkungsmaterial für Epoxidharze näher erklärt. Die Carbon-Nanofasern sind nicht mit den so genannten Carbon-Nanotubes (CNT) zu verwechseln, bei denen der Aufbau grundlegende Unterschiede aufweist. CNFs werden als kostengünstige Alternative zu den so genannten CNTs angeboten. Der Preis für CNF's belaufen sich derzeit auf ca. 100 €/kg, im Vergleich dazu CNT's mit 25-100 €/g. Das Verstärkungspotential der CNF ist nur annähernd vergleichbar mit denen der CNTs. So sind bei den CNFs von vornherein geringere mechanische Eigenschaften zu erwarten. Beispielsweise werden für CNTs theoretische E-Modulwerte von ca. 1 TPa angegeben, im Vergleich dazu können CNFs nur einen maximalen E-Modul von ca. 500 GPa erreichen (Miyagawa und Drzal, 2005a; Mapleston, 2007; Hussain et al., 2006). Ebenso weisen die CNFs morphologische Unterschiede auf. Die Graphitschichten sind nicht wie bei den CNTs zylindrisch, sondern weisen eine konische bzw. Fischgrat (Fishbone) ähnliche Struktur auf (Mapleston, 2007; Thostenson et al., 2005).

Die verwendete Fasertypen wird über die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, „CVD“) hergestellt (Powell et al., 1966). Dabei wird an der erhitzten Oberfläche des Substrates aufgrund einer chemischen Reaktion aus der Gasphase die Feststoffkomponente (CNF) aufgebaut. Als Katalysator wurden Fe-Partikel verwendet und Azetylen als Kohlenstoffquelle. Aufgrund des moderaten Temperaturanstiegs auf 1000 °C entsteht eine spezielle Form der Nanofaser, wobei die durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehaltenen Graphitebenen sich in einer Art Fischgrat-Struktur (Fishbone) anordnen. Die Nanofasern präsentieren sich kurz nach der Produktion als filzartiges Geflecht. Um pulverförmige Nanofaser zu erhalten

durchlaufen diese aufgewachsenen Nanofaser einen Aggregationsprozess welcher vergleichbar mit den Methoden aus der Rußherstellung ist. Abb. 2.11 repräsentiert das Fasergeflecht kurz nach der Produktion mit Kokon geformten Partikel in der Größenordnung von $> 10 \mu\text{m}$. Das Zentrum des Bildes zeigt einen aufgeplatzten Kokon aus dem sich Nanofasern entfalten.

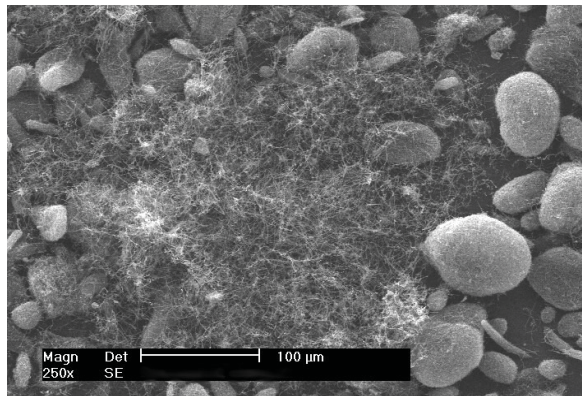


Abb. 2.11: Oberflächenabbildung eines aufgeplatzten Kokon-Partikels (Quelle: Electrovac, 2008).

In Abb. 2.12 sind die verwendeten CNFs dargestellt. Bei dieser Art der Herstellung liegen die CNFs in einem mittleren Durchmesserbereich von 150 nm und erreichen einen Längenbereich von 10 μm bis zu mehreren Millimetern. Abb. 2.12 a) zeigt die schlauchartige Röhrenstruktur der Fasern welche einen relativ großen Hohlraum besitzt.

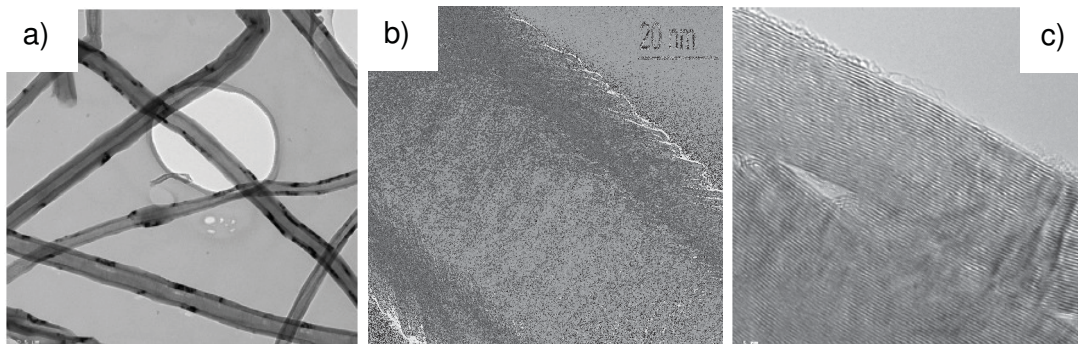


Abb. 2.12: Verwendete „XTF 110-LHT“ Carbon-Nanofiber (Quelle: Electrovac, 2008).

Die Abb. 2.12 b) und c) geben Aufschluss über die herstellungsspezifische Duplex-Struktur mit der die so genannte Fishbone-Struktur gemeint ist. Weiters sind die gefaltete Anordnung der Innenwand und die röhrenartig orientierten Graphene entlang des äußeren Wandbereiches dargestellt (Electrovac, 2008).

Um nach dem Herstellungsprozess eine klar ausgeprägte Graphitstruktur zu erhalten wurden die Fasern in einem Acheson-Ofen bei 1600 °C nachbehandelt. Durch diese Wärmebehandlung bei ca. 1600 °C können sich die Atome reorganisieren und dadurch die herstellungsbedingten Gitterfehler in der Ebene reduziert werden. Die Auswirkungen der Temperaturbehandlung auf die Struktur einer Kohlenstofffaser ist in Abb. 2.13 grafisch dargestellt. Bei Temperaturbehandlungen von 1150 °C bis 1500 °C können sich die Atome nur in der Ebene reorganisieren und somit herstellungsbedingte Gitterfehler in der Ebene reduziert werden. Hingegen kann bei einer Hochtemperaturbehandlung im Bereich von 2900 °C die dünne Außengraphitschicht zur elementaren Faserstruktur (Tassenstruktur) umgewandelt werden.

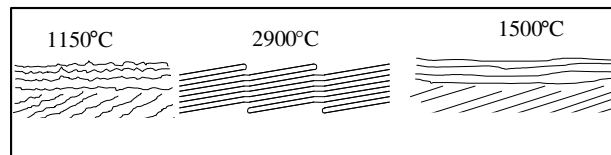


Abb. 2.13: Einfluss der Nachbehandlungstemperatur auf die Graphitstruktur (Quelle: Electrovac, 2008).

In Bezug auf die bruchmechanischen Eigenschaften beobachteten Miyagawa und Drzal (2005a) mit steigendem Anteil an behandelten Kohlenstofffasern eine Zunahme der kritischen Energiefreisetzungsrate. Dieser Anstieg war auf die Rissüberbrückungseffekte zurückzuführen. Bestärkt wurde diese These durch eine höhere Bruchzähigkeit bei unbehandelten Nanofasern, was auf die geringere Adhäsion zwischen Fasern und Matrix und dadurch hervorgerufene Pull-Outs, zurückzuführen war. Unter Pull-Outs ist das Herausziehen der Faser bei Belastung zu verstehen (s. Abb. 2.14).

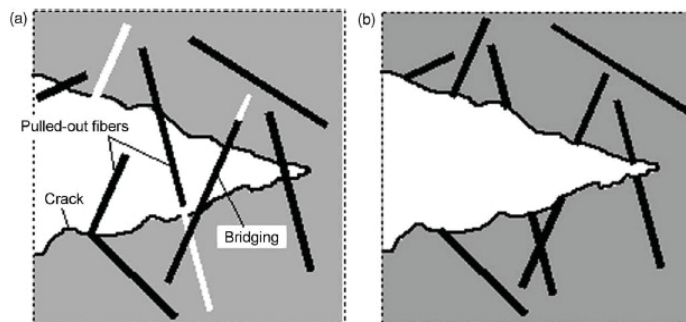
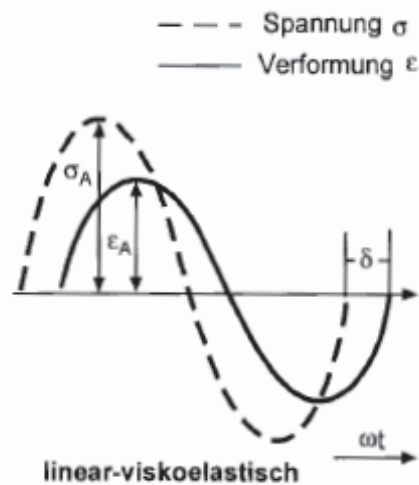


Abb. 2.14: Schematische Darstellung des Rissüberbrückungseffekts (a) Nanofasern mit schlechter Haftung; (b) Nanofasern mit guter Haftung (Quelle: Miyagawa und Drzal, 2005a).

2.3 Thermo-mechanische Eigenschaften von Epoxidharzen (DMA)

Polymere und damit auch die gegenständlich untersuchten Epoxidharze zeigen ein viskoelastisches Verhalten, das durch eine Zeit- und Temperaturabhängigkeit der mechanischen Reaktion auf eine einwirkende mechanische Beanspruchung gekennzeichnet ist. Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Werkstoffverhaltens kann man in Form von thermo-mechanischen Kennwertfunktionen darstellen, die durch dynamische-mechanische Analysemethoden (DMA) bestimmbar sind.

Dazu wird eine Stab- oder Streifenprobe einer periodischen sinusförmigen Beanspruchung (Biege-, Torsions-, Druck-, oder Zugbeanspruchung) ausgesetzt und u.a. der Speichermodul $E'(T)$ (mechanisch reversible Komponente des komplexen Elastizitätsmodul $E^*(T)$) sowie der Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ (Maß für die in Wärme dissipierte mechanische Energie) temperaturabhängig bestimmt. Das linear-viskoelastische Werkstoffverhalten ist durch eine Phasenverschiebung zwischen Schwingungsbelastung σ und der Werkstoffantwort ε gekennzeichnet, die durch den Phasenwinkel δ gekennzeichnet werden kann (s. Abb. 2.15).



$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2}$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta$$

Abb. 2.15: Sinusförmige Schwingungsbelastung σ und Antwortsignal ε eines linear-viskoelastischen Werkstoffs (Quelle: Ehrenstein und Bittmann, 1999).

Hierbei kennzeichnet der Speichermodul (E') die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffes und ist proportional zur maximal während der Belastungsperiode elastisch gespeicherten Arbeit.

Der Verlustmodul (E'') ist proportional zur Arbeit, die während einer Belastungsperiode im Material dissipiert wird wie z.B. die in Wärme umgewandelte Schwingungsenergie welche nicht wiedergewinnbar ist.

Der Phasenwinkel (δ) kennzeichnet die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Verformung. Gleichung (2.1) beschreibt den Verlustfaktor ($\tan \delta$) der sich aus dem Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul errechnen lässt.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.1)$$

Dieser wird üblicherweise als ein Maß für die Energieverluste, bezogen auf die wiedergewinnbare Energie, benutzt. Er kennzeichnet die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems (Ehrenstein und Bittmann, 1997; Ehrenstein und Bittmann, 1999).

Das thermo-mechanische Verhalten von Kunststoffen lässt sich primär in folgende Zustandsbereiche unterteilen, Abb. 2.16:

- Energieelastischer-Bereich (Glaszustand)
- Glasübergangsbereich
- Entropieelastischer-Bereich

Der energieelastische Zustand ist durch eine elastische Verformung der Polymerwerkstoffe bei Belastung gekennzeichnet, die auf reversiblen Änderungen der Atomabstände und der Valenzwinkel von chemischen Bindungen beruhen. Im so genannten Glaszustand treten bei Epoxidharzmodifizierungen (z.B.: Elastomermodifizierung) Umlagerungen der Elastomerphase auf. Diese haben einen Modulabfall mit einem gleichzeitigen Peak im Verlustfaktorverlauf (α -Rubber) zur Folge. Dadurch können auch Verbesserungen der Zähigkeitseigenschaften erreicht werden.

Der so genannte Glasübergangsbereich, gekennzeichnet durch die Glasübergangstemperatur T_g , trennt den unterhalb ($T < T_g$) liegenden spröden energieelastischen Bereich vom oberhalb ($T > T_g$) liegenden weichen entropieelastischen Bereich. Auch erkennbar durch den stärksten Kurvenabfall des Moduls über einen

bestimmten Temperaturbereich. In diesem Bereich können die Kettensegmente zwischen den kovalenten Vernetzungspunkten Umlagerungen oder Rotationsbewegungen durchführen und verursachen dadurch die größte innere Reibung im System (α -Epoxy).

Am Ende des Glasübergangsbereichs liegt der so genannte entropieelastische Zustandsbereich. Innerhalb dessen der Elastizitätsmodul nur wenig von der Temperatur abhängt. Eventuelle Nachvernetzungsreaktionen können in diesem Bereich festgestellt werden, die sich in Form eines Speichermodulanstiegs äußern.

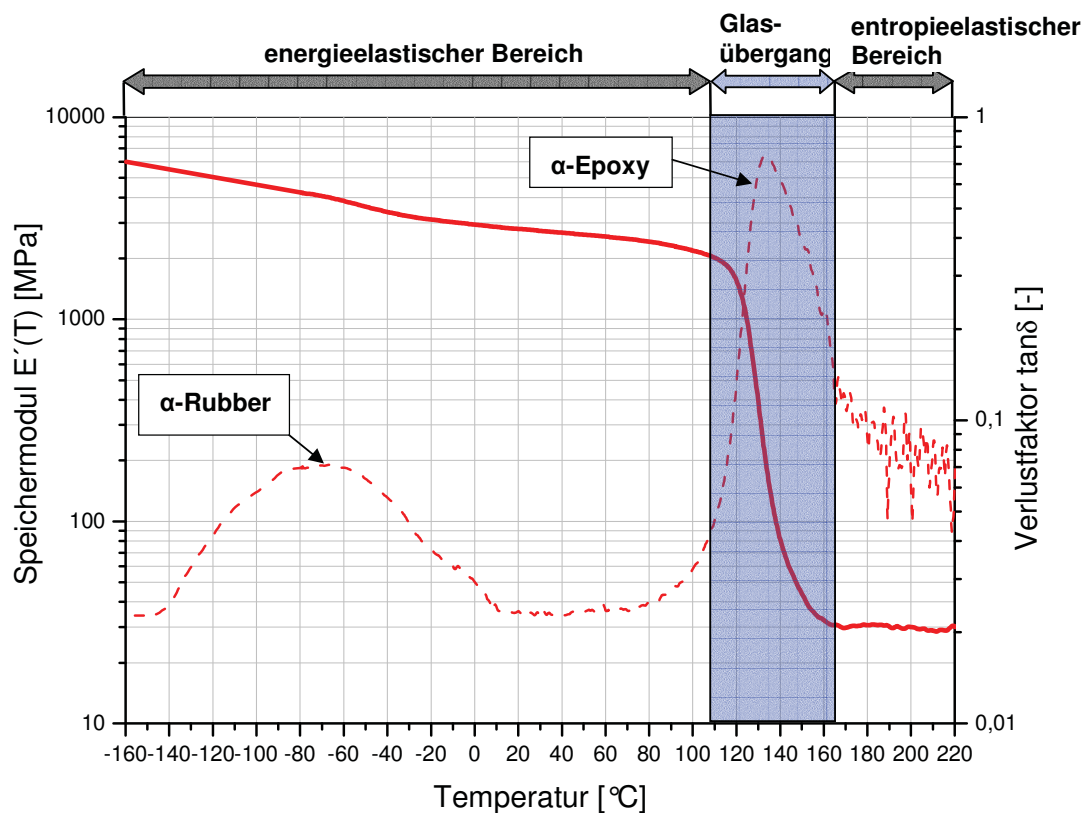


Abb. 2.16: Thermomechanischer Kurvenverlauf eines kautschuk-modifizierten Standard-Epoxidharzes mit ausgeprägten Relaxationspeak für die Kautschukpartikel.

2.4 Bruchmechanische Eigenschaften von Epoxidharzen

Trotz der sonst guten mechanischen Eigenschaften verfügen unmodifizierte Epoxidharze über eine relativ geringe Bruchzähigkeit, d.h. vor dem Versagen treten

keine ausgeprägten plastischen Deformationen auf (Hertzberg, 1996; Broek, 1999). Tabelle 2.1 zeigt einen Vergleich relevanter Eigenschaften verschiedener Kunststoffe in dem bei Betrachtung der Spannungsintensitätsfaktoren K_{IC} ersichtlich ist, dass unmodifizierte Epoxidharze über ein relativ geringes Zähigkeitsniveau verfügen.

Tabelle 2.1: Mechanische und thermische Eigenschaften polymerer Werkstoffe. (Lang, 2001; Oberbach, 2001; Lang, 2002).

| Polymer | T_g (°C) | E_t (MPa) | σ_Y (MPa) | K_{IC} (MPa $m^{1/2}$) |
|---------|---------------|----------------|---------------------|------------------------------|
| EP | 100-150 | 3000-4500 | 80 - 90 | 0,3 - 1,5 |
| PA | 50-75 | 2000-3000 | 70 - 90 | 2,8 – 7,0 |
| PVC | 82 | 1000-3500 | 50 - 60 | 0,8 – 3,0 |
| PMMA | 100 | 2700-3200 | --- | 0,60 - 1,7 |
| PC | 150 | 2200-2400 | 55 - 65 | 0,60 – 5,0 |
| PE | -10 | 600-1400 | 11 - 25 | 0,45 – 1,45 |

Für Epoxidharze wird das mechanische Verhalten und so auch das bruchmechanische Eigenschaftsniveau maßgebend durch die Netzwerkdicke bestimmt. Mit Zunahme der Netzwerkdicke nimmt die Maschenweite und die Kettenbeweglichkeit ab. Die Folgen sind eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur, der Elastizität und der Festigkeit bei gleichzeitiger Verminderung der Bruchdehnung (Kaiser, 1987). Ein Zähigkeitsanstieg in Epoxidharz-Verbundwerkstoffen durch Zugabe von Partikeln wird in der Literatur durch verschiedene strukturelle Mechanismen erklärt (Ellis, 1993; Lee and Yee, 2001):

- Ablenkung des Risses durch die Partikel, die eine Vergrößerung der Bruchoberfläche bewirken
- Partikel-Matrix-Ablösung mit Energieverbrauch in der Grenzfläche
- Erhöhung der Energieabsorption durch Deformation der Füllstoffe
- Zunahme der plastischen Anteile in der Matrix

Zur Charakterisierung der Bruchzähigkeit von Epoxidharzen wird das Konzept der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) angewendet (Hertzberg, 1996; Broek, 1999). Dieses Konzept kann in der Regel nur Sprödbrüche beschreiben sodass für

die Anwendung der linear-elastischen Bruchmechanik mögliche plastische Verformungen innerhalb oder außerhalb der Rissfront auf sehr kleine Regionen beschränkt sein müssen.

Als Kennwerte der LEBM werden u.a. der Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} sowie die Energiefreisetzungsrate G_{Ic} dem monotonen Zugeversuchen an bruchmechanischen (gekerbten) Prüfkörpern errechnet, welche werkstoffspezifische und prüfkörperunabhängige Werte sind (Lang, 2002). Mit dem Spannungsintensitätsfaktor steht eine Größe zur Verfügung, die die Formulierung eines Bruchkriteriums erlaubt. Dies bedeutet, dass ein Riss unterhalb des kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} stabil wächst und sich nach überschreiten von K_{Ic} instabil ausbreitet, da sich die Spannungsverhältnisse an der Risspitze nicht ändern; es kommt zum Sprödbbruch. Jene kritische Größe wird wie folgt berechnet, wobei die Parameter

F_{max}maximal Kraft [N]
 aAnfangsrisslänge [m]
 BPrüfkörperdicke [m]
 WPrüfkörperbreite [m]
 $f\left(\frac{a}{W}\right)$Korrekturfunktion [-]

bedeuten:

$$K_{Ic} = \frac{F_{max}}{B\sqrt{W}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2.2)$$

Bei einer energetischen Betrachtung nimmt beim Rissfortschritt die gespeicherte Verformungsenergie eines Systems ab. Die freigesetzte Energie steht dann dem Bruchprozess zur Verfügung. Bei linear-elastischem Deformationsverhalten kann der Spannungsintensitätsfaktor durch die Energiefreisetzungsrate (G_{Ic}) ersetzt werden, da der Elastizitätsmodul E_t , die Bruchspannung und die Bruchenergie im linearen Fall abhängig voneinander sind. Für den ebenen Dehnungszustand gilt folgende Gleichung, wobei μ die Querkontraktionszahl des Werkstoffes bedeutet:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E_t} (1 - \mu^2) \quad (2.3)$$

Bei der Auswertung eines Versuches zur Bestimmung der Bruchzähigkeit, wird die gemessene Kraft-Verschiebungs-Kurve aus dem monotonen Zugversuch an bruchmechanischen Prüfkörpern (Compact Typ, CT) des jeweiligen Materiales näher betrachtet. Aus jeder dieser Kurven lässt sich eine Kraft F_{\max} bestimmen, die in die Auswertung von K_{Ic} (Glg. 2.2) eingeht. Die Kraft F_{\max} ist dabei die maximale Kraft, bei der die instabile Rissausbreitung beginnt (Hertzberg, 1996; Broek, 1999; Lang, 2002). Die Kraft-Verschiebungskurve in Abb. 2.17 zeigt einen typischen Verlauf für die verwendeten duroplastischen Polymere.

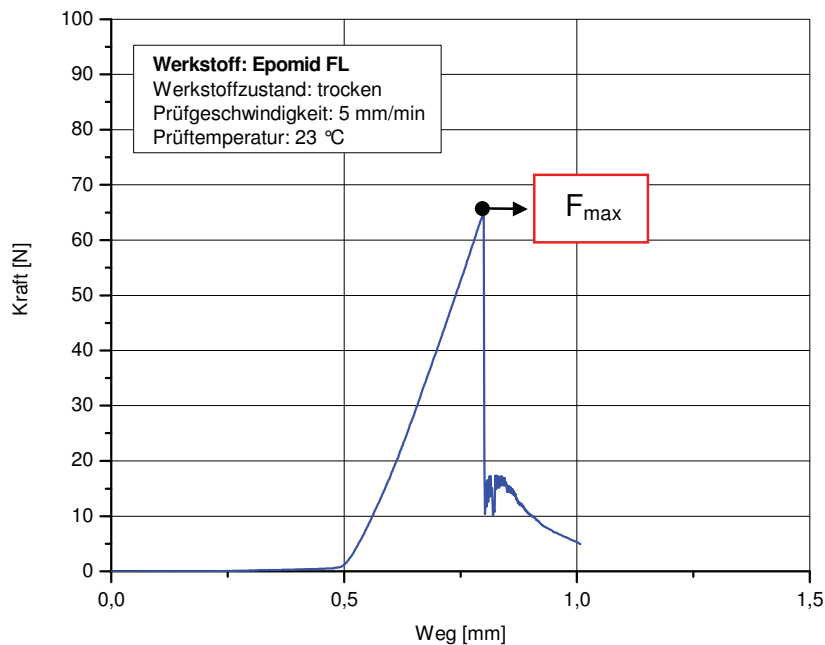


Abb. 2.17: Typische Kraft- Verschiebungskurve für ein Epoxidharz.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Einsatzstoffe und Nomenklatur

Für die experimentellen Untersuchungen wurde als Basisharz ein Standard-Epoxidharzsystem der Firma ISOVOLTA AG bestehend aus Harz, Härter und Beschleuniger verwendet, das für Prepreganwendungen eingesetzt wird. Es handelt sich dabei um ein Harzsystem, das zusätzlich mit nicht nano-skalierten Elastomerpartikeln modifiziert bzw. flexibilisiert ist, um bessere Impacteigenschaften zu erhalten. Weitere Informationen zum Harzsystem stehen aus Geheimhaltungsgründen nicht zu Verfügung.

Tabelle 3.1: Verwendete Nanopartikeltypen.

| Partikeltyp | Kbz. | Lieferform ¹⁾ | Lieferant |
|---------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Core-Shell-Rubber | CSR | <ul style="list-style-type: none"> - 2-phasig aufgebaute, sphärische Copolymer-Partikel Core: Butadien-Rubber Shell: MMA (Methylmethacrylat) - Oberflächenmodifiziert - Durchmesser: 100nm | Kaneka Corp., Japanese |
| Core-Shell-Silicon | CSS | <ul style="list-style-type: none"> - 2-phasig aufgebaute, sphärische Copolymer-Partikel Core: Silicon-Rubber Shell: MMA (Methylmethacrylat) - Oberflächenmodifiziert - Durchmesser: 120-150 nm | Wacker Chemie AG, München, D |
| Siliziumdioxid | SIO2 | <ul style="list-style-type: none"> - Anorganisches, sphärisches und amorphes Siliziumdioxid - Oberflächenmodifiziert - Durchmesser: 20 – 50 nm | Wacker Chemie AG, München, D |
| Carbon-Nanofaser | CNF02 | <ul style="list-style-type: none"> Wärmebehandelte Carbon-Nanofaser (Low Heat Treated) bei ca. 1600 °C Durchmesser: < 150 nm Länge: 10 µm bis mehrere Millimeter | Electrovac AG, Klosterneuburg, A |

Das hochreaktive Matrixharz mit der projektspezifischen Kurzbezeichnung M10n weist weiters eine gute Lagerstabilität auf. Dieses heißhärtende Harzsystem zeichnet sich auch durch einen geringen Schrumpfung während der Vernetzungsreaktion aus. Die Glasübergangstemperatur des Harzsystems M10n befindet sich entsprechend der Herstellerangaben bei 120 °C.

Für die systematische Untersuchung des Einflusses der Nanopartikelverstärkung auf die thermo- und bruchmechanische Eigenschaften des Epoxidharzes wurden die in Tabelle 3.1 gelisteten Nanopartikeltypen eingesetzt. Aus der Variation der Einsatzstoffe, Basisharz und Partikeltypen sowie den verwendeten Partikelkonzentrationen von 1- bis 8 Gew.-% ergeben sich die untersuchten Harzformulierungen, die entsprechend der in Abb. 3.1 dargestellten Nomenklatur bezeichnet wurden:

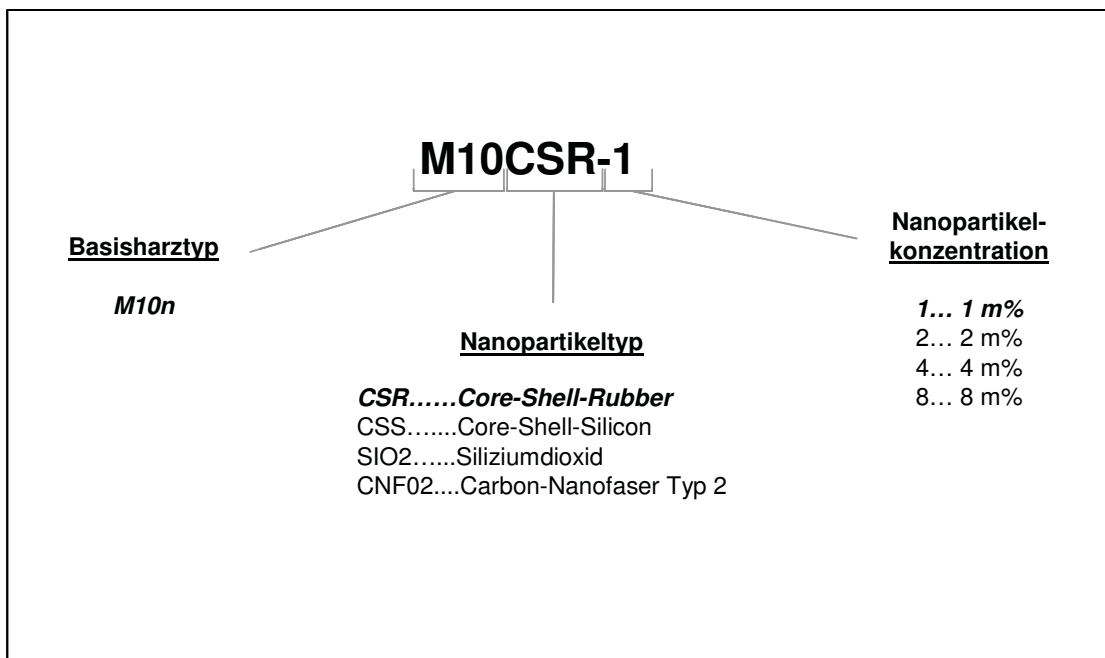


Abb. 3.1: Nomenklatur der Harzformulierungen.

3.2 Prüfprogramm

In Tabelle 3.2 ist das ausgearbeitete Prüfprogramm mit den jeweiligen Prüfmethoden und dazugehörigen Prüfparametern und Angaben zu den Werkstoffkennwerten zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3.2: Allgemeines Prüfprogramm.

| Prüfmethode | Werkstoffkennwerte | Prüfparameter |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rasterelektronenmikroskop (REM) | Verteilungsqualität der Nanopartikel aus Abbildungen von Bruchoberflächen, gehärteter Harzformulierungen | <ul style="list-style-type: none"> Vergrößerungsstufen |
| Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) | Verteilungsqualität der Nanopartikel aus SAXS-Untersuchungen an Harzformulierungen vor und nach der Aushärtung | <ul style="list-style-type: none"> Streuwinkel bis 3° Prüftemp.: 23 °C monochromatischer Röntgenstrahl (Wellenl.: 0,154 nm) |
| Differential-Thermokalorimetrie (DSC) | $T_{g, DSC}$ Glasübergangstemperatur als Onset-Temperatur des stufenförmigen Kurvenabfalls im Glasübergangsbereich | <ul style="list-style-type: none"> Temperaturbereich: 20 bis 260 °C 2 Aufheizvorgänge (1. Run / 2. Run) Heizrate: 10 K/min |
| Zugversuch | E_t Zugmodul μ Poissonzahl σ_M Zugfestigkeit σ_B Bruchspannung ϵ_B Bruchdehnung | <ul style="list-style-type: none"> Prüftemperatur: 23 °C Geschw.: 1 mm/min |
| Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) | $E'(T)$ temperaturabhängiger Speichermodulverlauf $\tan \delta(T)$ temperaturabhängiger Verlustfaktorverlauf $T_{g, onset}$ Glasübergangstemperatur als Onset-Temperatur des Modulabfalls im Glasübergangsbereich (s. Abb. 3.12) $T_{g, \tan \delta}$ Glasübergangstemperatur als Maximum des Verlustfaktorverlaufs (s. Abb. 3.12) | <ul style="list-style-type: none"> 3-Punkt-Biegung Frequenz: 1 Hz Temperaturbereich: -80 bis 260 °C Aufheizrate: 2 K/min |
| Bruchmechanische Analyse (LEBM) | K_{Ic} Risszähigkeit G_{Ic} Energiefreisetzungsrate | <ul style="list-style-type: none"> Prüftemperatur: 23 °C Geschw.: 5 mm/min |

Die Voraussetzung für eine effiziente Durchführung des Werkstoffscreenings ist ein effizientes Untersuchungsprogramm, das mit wenigen aussagekräftigen Prüfmethoden die Bestimmung der Schlüsseleigenschaften ermöglicht (Lang et al., 1987; Lang et al., 1988). Die ausgewählten physikalischen und mechanischen Untersuchungen geben Auskunft über die Verteilungsqualität der Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix sowie über das thermo- und bruchmechanische Eigenschaftsprofil nanopartikelverstärkter Epoxidharze. Durchgeführt wurden SAXS- und REM-Untersuchungen zur Charakterisierung der Partikelverteilung, DSC-Untersuchungen zur Bestimmung des Aushärtungszustandes der gehärteten Platten sowie monotone Zugversuche zur Bestimmung der grundlegenden Zugeigenschaften der Epoxidharzwerkstoffe wie E-Modul E_t , Zugfestigkeit σ_M , Bruchspannung σ_B und Bruchdehnung ε_B . Für die Charakterisierung der thermo-mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften wurden einerseits DMA-Untersuchungen durchgeführt und andererseits die bruchmechanischen Kenngrößen K_{IC} und G_{IC} aus monotonen Zugversuchen an CT-Prüfkörpern bestimmt.

Zu Beginn der Werkstoffprüfungen wurde eine mechanische Basischarakterisierung mit den grundlegenden mechanischen, thermo-mechanischen und bruchmechanischen Kennwerten für das Reinharz (M10n) durchgeführt. Die daraus ermittelten Werkstoffkennwerte dienen in weiterer Folge als Referenzdaten für das analog durchzuführende Prüfprogramm für die entsprechenden nanopartikelverstärkten Epoxidharze. Die Bestimmung aller Werkstoffkennwerte des Reinharzes und der Harzformulierungen wurden im Trockenzustand durchgeführt. Die Trocknung erfolgte im Wärmeschrank für 24 h bei 70 °C. Anschließend wurden die Prüfkörper im Exikator bei 23 °C bis zur jeweiligen Prüfung gelagert.

3.3 Harzplattenherstellung

Die Harzplattenherstellung ist ein essentieller Punkt in dieser Arbeit, zumal die Harzplattenqualität mit der Qualität der Messergebnisse einhergeht. Eine homogene Verteilung der Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix ist dabei eine Grundvoraussetzung um die positiven Eigenschaften der Partikelverstärkung voll auszuschöpfen. Erst dann sind effiziente Eigenschaftsverbesserungen im Verbund erzielbar. Genauso muss eine gleichmäßige Verteilung von Härter- und Beschleunigeranteil in

der Epoxidharzmatrix gewährleistet werden um einen möglichst gleich bleibenden Vernetzungsgrad über mehrere äquivalente Harzplatten zu garantieren. Für die Qualität der mechanischen, thermomechanische - und bruchmechanischen Messergebnisse ist es weiters wesentlich, blasenfreie und eigenspannungsarme Harzplatten zu produzieren.

Die Vorabmischungen des Basisharzes mit den unterschiedlichen Nanopartikelkonzentrationen von 1-, 2-, 4- und 8 Gew.-%, wurden für die sphärischen SIO₂- und Core-Shell-Nanopartikel bei der Firma ISOVOLTA AG (Werndorf, A) und für die fasrigen Carbon-Nanofasern bei der Firma Electrovac (Klosterneuburg, A) vorgenommen. Für das Einarbeiten der Nanofasern in die Polymermatrix stand bei der Firma Electrovac ein 3-Walzenkalanders mit temperierbaren Walzen und variierbaren Walzenspalt zur Verfügung.

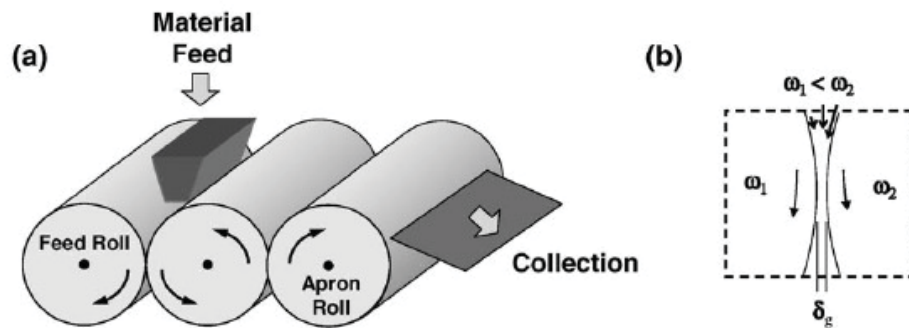


Abb. 3.2: a) Schematische Darstellung des 3-Walzenkalenders der Fa. Electrovac. b) Bereich der größten Scherung im Walzenspalt.

Nach einer Vormischung von CNF und Matrixharz im Rührer wird das Walzwerk mit der CNF/Harz-Mischung beschickt und bei Temperaturen um 70 °C endvermischt. Durch die unterschiedlichen Walzengeschwindigkeiten (Friktion) entstehen hohe Scherkräfte, die zu einem Auflösen der Agglomerate führen und für eine sehr gute Dispersion der CNFs in der Polymermatrix sorgen. Zusätzlich können aufgrund der kurzen Verweilzeit eine Schädigung der CNFs und damit verbundene Eigenschaftsverluste eingeschränkt werden.

Das Beimengen und Dispergieren von Härter und Beschleuniger, für alle verwendeten Harzformulierungen, wurde mit Hilfe eines Vakuum-Dispergiersystems (Dissolver) am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe (IWPK)

vorgenommen (s. Abb. 3.3). Der Dissolver ist ein Hochgeschwindigkeitsrührwerk, welches über eine mit Zähnen beflankte Dispergierscheibe Scherkräfte in das Harz-Härter-Beschleuniger Gemisch einbringt. Genauer gesagt wird durch die hohe Drehzahl von 4000 min^{-1} und mit Hilfe der Geometrie des Zahnscheibenrührers das viskose Flüssigkeitsgemisch radial an die Zylinderwand beschleunigt, um so hohe Scherkräfte auf agglomerierte Partikel zu erzeugen. Somit können restliche Agglomerate der Vorabmischung aufgebrochen und zusätzlich eine homogene Dispersion erreicht werden. Die verwendeten Rührparameter sind im Ablaufschema in Abb. 3.5 dargestellt.



Abb. 3.3: Wesentliche Bauteile des Vakuum-Dispergiersystem CDS der Firma VMA Getzmann GmbH Verfahrenstechnik (Reichshof, D).

Die Plattenherstellung erfolgt in einem Gießprozess. Der große Vorteil liegt in der eigenspannungsarmen Plattenherstellung welche für die Qualität der thermo- und bruchmechanischen Werkstoffkennwerte von großer Bedeutung sind. Die Gießform

besteht aus einem Form-Unterteil und Form-Oberteil, die vor dem Gießprozess mit einer 4 mm dicken Dichtschnur als seitliche Begrenzung miteinander verschraubt sind (s. Abb. 3.4). Anschließend wird die niedrigviskose Harzformulierung in die Form gegossen und zu guter Letzt im Umluft-Wärmeschrank ausgehärtet. Die daraus produzierten Harzplatten sind 4 mm dick und besitzen eine Außenabmessung von ca. 200 x 200 mm. Die Prüfkörper für die Untersuchungen wurden mittels Hartmetallwerkzeugen aus den jeweiligen Platten gefräst.

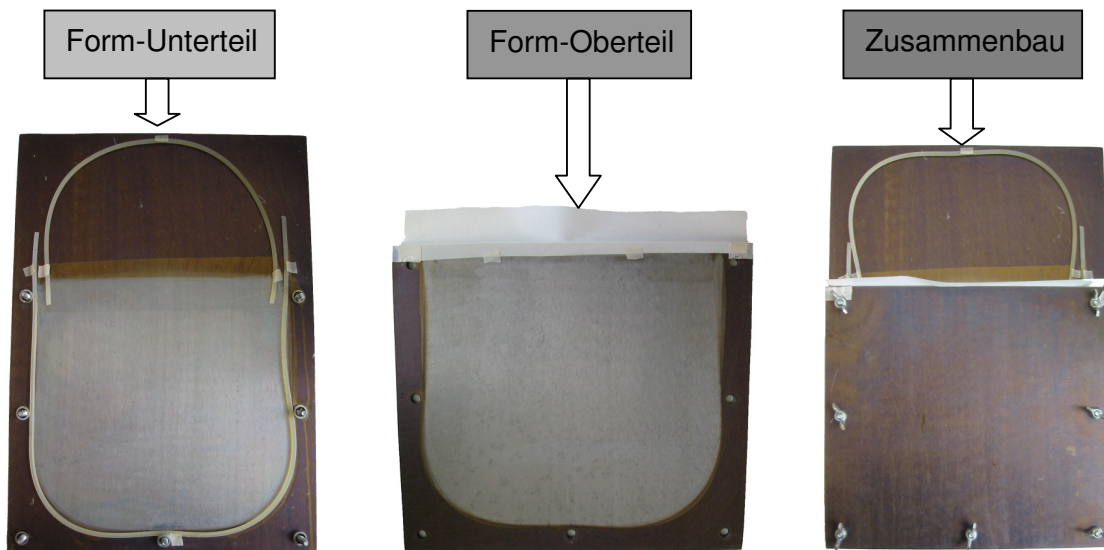


Abb. 3.4: Aufbau der Gießform für die Harzplattenherstellung.

Die Endvermischung und Aushärtung erfolgte gemäß dem in Abb. 3.5 dargestellten Ablaufschema.

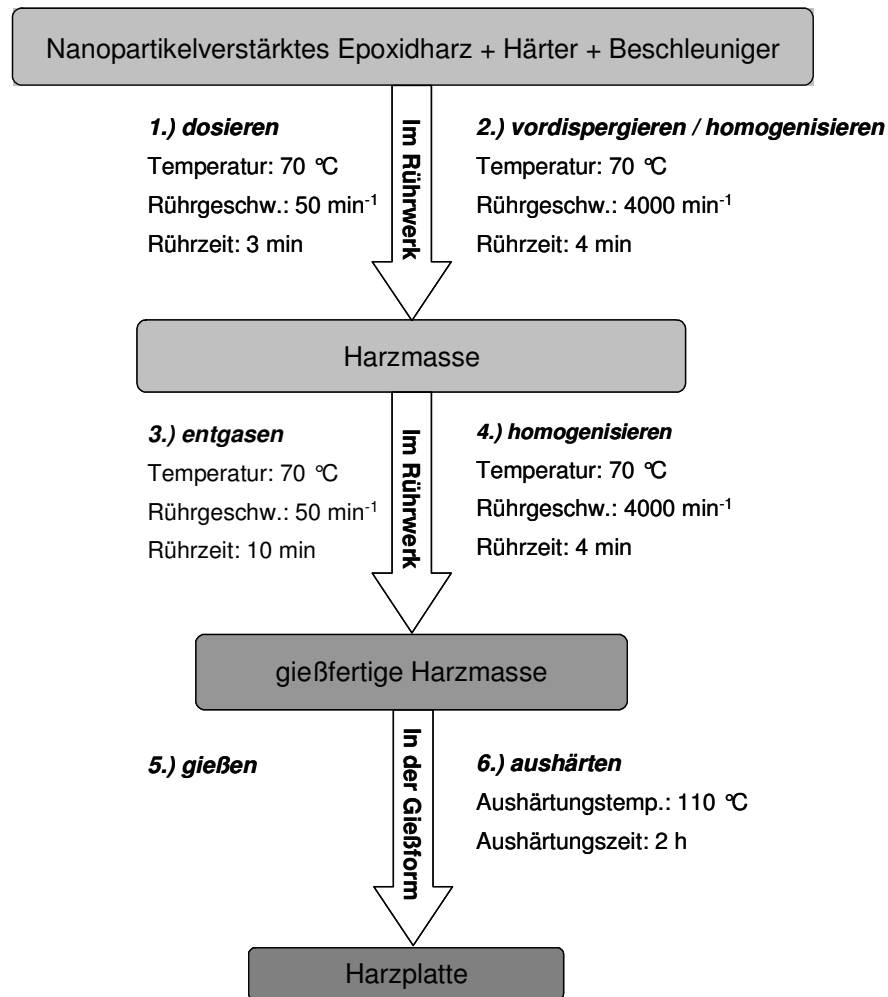


Abb. 3.5: Ablaufschema zur Herstellung nanopartikelverstärkter Epoxidharzplatten.

3.4 Physikalische und mechanische Prüfverfahren

3.4.1 Verteilungsanalyse der Nanopartikel (SAXS, REM)

Um in dieser Arbeit Aufschluss über die Morphologie und Verteilungsqualität der jeweiligen nanopartikelverstärkten Harzformulierungen zu erhalten, wurden folgende Untersuchungsmethoden verwendet:

- Kleinwinkel-Röntgenstreuung (**S**mall **A**ngle **X**-Ray **S**cattering), SAXS
- Rasterelektronenmikroskopie (**S**canning **E**lectron **M**icroscopy), REM

In den nachfolgenden Abschnitten sind die verwendeten Prüfparameter der SAXS und REM-Untersuchungen zusammenfassend aufgelistet.

3.4.1.1 Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)

Die SAXS Untersuchung ist hierbei eine besondere Form der Röntgenstreuung. Da gemäß der Bragg-Gleichung (s. Abb. 3.6), bei vorgegebener Wellenlänge größere Strukturen einen kleineren Streuwinkel zur Folge haben, kann die Kleinwinkel-Streuung eingesetzt werden, um mesoskopische Strukturen wie Kolloide, teilkristalline Polymere und dergleichen zu untersuchen (Spieß et al., 2005).

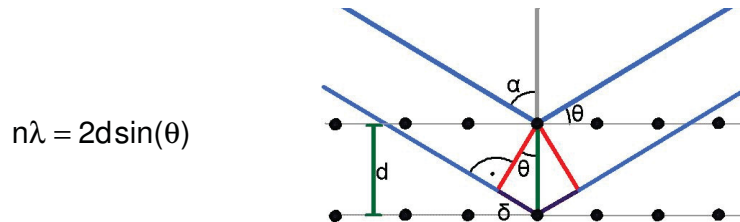


Abb. 3.6: Bragg-Gleichung und schematische Darstellung der Bragg-Reflexion.

Die nanopartikelverstärkte Probe wird in die Messkammer gegeben und mit einem Röntgenstrahl bestrahlt. Alle Messungen erfolgen in Transmission, d.h. die Proben werden durchstrahlt. Die Röntgenstrahlen werden von den Partikeln in alle Richtungen gestreut und erzeugen ein Streubild (Streumuster) am Detektor (s. Abb. 3.7).

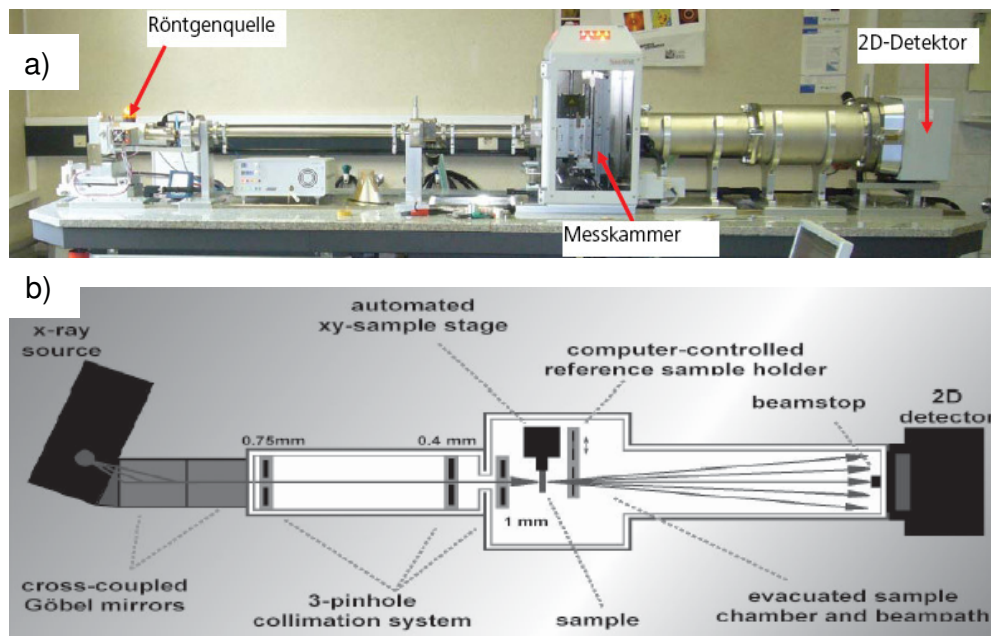


Abb. 3.7: a) Darstellung des verwendeten Prüfgeräts (NanoSTAR Bruker AXS am Material Center Leoben (MCL)).
b) Schematische Darstellung des Messprinzips.

Bei der Messung wird ein großer Teil der Probe gleichzeitig durchstrahlt, sodass das Streumuster immer ein statistisches Mittel über alle bestrahlten Nanostrukturen darstellt. Die Strukturinformation wird mittels geeigneter Software aus dem Streumuster erhalten. Man erhält hierdurch sehr gute Durchschnittswerte von hoher statistischer Qualität. Im Gegensatz zur Elektronenmikroskopie erfordert die Kleinwinkel-Röntgenstreuung nur eine sehr einfache Probenvorbereitung, wodurch das Risiko sinkt, Strukturen zu zerstören, bevor sie gemessen werden können. Es sind Nanostrukturen mit einer Größe von etwa 1 bis 100 nm messbar, welche in einem Matrixmaterial dispergiert sind:

Die SAXS-Methode liefert Informationen zu:

- Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung,
- Partikelform (Kugel, Zylinder, Lamelle) und interne Struktur (Kern-Schale),
- Porosität (Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis),
- Ordnung (Kristallinität) und Orientierung der Partikel sowie
- Molekulargewicht und Aggregationszahl (Santner, 2007).

In der gegenwärtigen Arbeit wurde das Basisharz mit Nanopartikelverstärkung in hochviskos-flüssiger Form (Gel) und im vollständig ausgehärteten Zustand (Platte) untersucht. Auf diese Weise sind mögliche Strukturveränderungen festzustellen, die durch den Mischvorgang, unterschiedliche Partikelkonzentrationen und Aushärtungsvorgang hervorgerufen werden können. Weiters war es von Bedeutung, Auskunft über die Verteilungsqualität der Nanopartikel in der Harzmatrix zu erhalten. Nachfolgend sind die verwendeten Prüfparameter zusammenfassend aufgelistet:

| | |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>Prüfgerät:</u> | NanoSTAR (Bruker AXS, Karlsruhe, D) |
| <u>Prüfparameter:</u> | Messung in Transmission, monochromatischer Röntgenstrahl (Wellenlänge: 0,154 nm), Streuwinkel bis 3° |
| <u>Untersuchte Proben:</u> | M10CSR-2, 8.....Expoxidharz M10n mit CSR-Partikel in Konzentrationen von 2, und 8 % |

CSR-MB.....Masterbatch: 25 % CSR-Partikel in
Epoxidträgerharz

Werkstoffzustände: Basisharz mit Nanopartikelverstärkung in hochviskos-
flüssiger Form (Gel) und vollständig ausgehärteter Zustand
(Platte)

Prüfbedingungen: 23 °C, Vakuum

Ergebnis: Streukurven als Intensität des Streusignals in Abhängigkeit
von der Wellenzahl q [nm^{-1}]

3.4.1.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop basiert auf der Abrasterung der Objektoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls. Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt. Dabei handelt es sich um einen haarnadelförmig gebogenen Draht aus Wolfram. Dieser wird erhitzt und emittiert Elektronen, die dann in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 8 - 30 kV beschleunigt werden. Mit Hilfe von REM-Untersuchungen werden Abbildungen der Objektoberfläche mit hoher Tiefenschärfe erzeugt (Flegler et al., 2005). Um Präparate im Rasterelektronenmikroskop betrachten zu können, müssen sie erst getrocknet werden, so dass sie keine Flüssigkeit mehr enthalten. Die getrockneten Präparate werden anschließend mit einer dünnen, vergoldeten Metallschicht belegt, um statische Aufladungsphänomene, welche die Bildqualität verschlechtern, zu vermeiden. Nachdem das Präparat vorbereitet ist, wird es in das Mikroskop gegeben.

Mit dem Elektronenmikroskop können Form und Größe von Nanostrukturen direkt und mit hoher Auflösung bestimmt werden. Genauso können Partikel-Agglomerate festgestellt und eine Aussage über die Verteilungsqualität im Abbildungsbereich getroffen werden. Ein wesentlicher Nachteil dieser Untersuchung liegt in der Probenvorbereitung. Um eine Abbildung der Objektoberfläche (Bruchoberfläche) zu erhalten muss die Probe gebrochen werden, wodurch das Risiko besteht Strukturen zu zerstören. Weiters ist es schwierig eine Aussage über die Verteilungsqualität der ganzen Probe zu treffen nachdem nur ein kleiner Ausschnitt und nur die

Probenoberfläche betrachtet werden. Ebenso ist der richtige Ort der Oberflächenbetrachtung ausschlaggebend. Nachfolgend sind die verwendeten Prüfparameter zusammenfassend aufgelistet:

| | |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <u>Prüfgerät:</u> | Typ DSM 962 (Fa. ZEISS, Oberkochen, D) |
| <u>Probenentnahme:</u> | Bruchoberfläche des Zugprüfkörpers aus dem monotonen Zugversuch |
| <u>Probenvorbereitung:</u> | getrocknete und mit einer vergoldeten Metallschicht überzogene Bruchoberfläche |
| <u>Vergrößerungsfaktor:</u> | x5000, x20000 |
| <u>Prüfbedingungen:</u> | 23 °C, 50 % rel. Feuchte |
| <u>Ergebnis:</u> | Abbildung der Bruchoberfläche |

3.4.2 Differenz-Thermokalorimetrie (DSC)

Primär wurde die DSC-Analyse durchgeführt, um mit Hilfe der Restenthalpiemessung sowie der Bestimmung der Glasübergangstemperatur Auskunft über den Aushärtegrad der nanoverstärkten Epoxidharzplatten und des Reinharzes zu erhalten. Die bei linearer Aufheizung stufenartige, endotherme Veränderung des Wärmeflusses im DSC-Diagramm entspricht dem Glasübergangsbereich. Für die Ermittlung der Glasübergangstemperatur wurde die Temperatur vor dem Glasübergangsbereich ausgewertet, deren Temperaturwerte als Onset bezeichnet wird. Dabei sind von auswertungsbedingten Unschärfen von ± 2 °C auszugehen. Der Wert der $T_{g,DSC}$ eines Harzstoffes steigt mit zunehmender Vernetzungsdichte, daher dient sie als Maß für den Aushärtegrad. Dazu muss, die bei vollkommener Aushärtung erreichbare Glasübergangstemperatur des Basisharzes bekannt sein. Die Proben wurden jeweils aus drei verschiedenen Harzplatten der gleichen Konzentration entnommen. Für die gegenwärtigen Messungen wurde eine kleine Menge der gehärteten Harzplatte mit einer Heizrate von 10 K/min zweimalig in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 260 °C aufgeheizt. Der Temperaturbereich wurde aus vorangegangenen Messungen bestimmt und befindet sich unterhalb der

Zersetzungstemperatur des Harzes. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur $T_{g,DSC}$ wird, wie in Abb. 3.8 zu sehen ist, die Onset-Auswertung verwendet. Diese Methode basiert auf dem Anlegen von Tangenten an die Kurve vor dem Glasübergangsbereich sowie an den Bereich höchster Kurvensteigung („Wendetangente“) (Ehrenstein und Bittmann, 1997). Der Schnittpunkt der beiden Tangenten kennzeichnet den Beginn des Glasübergangsbereichs und wird in dieser Arbeit als $T_{g,DSC}$ bezeichnet. Dieser ermittelte Wert $T_{g,DSC}$ wird in weiterer Folge für die Beurteilung des Aushärtzustand des verwendeten Harzformstoffes verwendet.

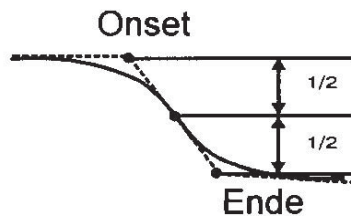


Abb. 3.8: Auswertemethode zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur $T_{g,DSC}$ aus dem DSC-Kurvenverlauf (Quelle: Ehrenstein und Bittmann, 1997).

Bei der DSC-Untersuchung werden die Proben zweimalig aufgeheizt:

1. RUN: Thermische Analyse des Ist-Zustandes der gehärteten Platten bezüglich des Aushärtungsgrades, wie sie für die mechanischen Untersuchungen verwendet wurden. Bestimmung von $T_{g,DSC}$ bzw. etwaiger Nachvernetzung, die durch exotherme Effekte festzustellen sind.
2. RUN: Bestimmung der Glasübergangstemperatur $T_{g,DSC}$ für den vollständig ausgehärteten Zustand. Dieser kann nach der 1. Aufheizphase bis zu Temperaturen knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur angenommen werden.

Demnach ist bei keinen signifikanten Unterschieden der Glasübergangstemperaturen aus Aufheizphase 1 und 2 sowie dem Fehlen von Nachvernetzungspeaks in Aufheizphase 1 von einem vollständig ausgehärteten Zustand des geprüften Harzwerkstoffes auszugehen.

Zusätzlich wurden stichprobenartig temperaturmodilierte DSC-Messungen (TMDSC-Messungen) durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode können reversible Effekte

(Glasübergang, Schmelzen) von irreversiblen Effekten (Vernetzungen, Zersetzungen, Abdampfen, usw.) unterschieden werden können. Dies ermöglicht eine Trennung sich überlagernder oder kurz aufeinander folgender Vorgänge und kann zur verbesserten Auswertbarkeit schlecht ausgeprägter Glasübergänge beitragen. Der reversible Anteil, häufig auch als sensitiv oder wiederholbar bezeichnet, kann bei mehrfachem Aufheizen reproduziert werden. Der irreversible Anteil, auch als latent oder nicht wiederholbar bezeichnet, kann nach Ablauf nicht reproduziert werden (s. Abb. 3.9). Der grundsätzliche Unterschied zum Standardmessverfahren mit linearer Heizrate liegt im periodischen Aufheizen der Probe (Ehrenstein et al., 1998).

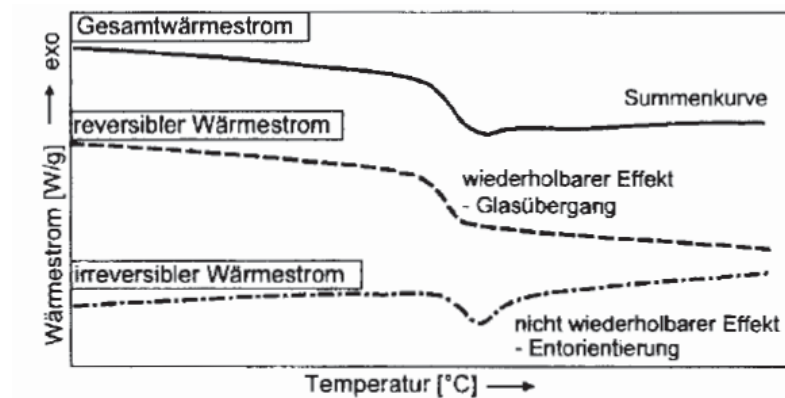


Abb. 3.9: Messplot einer TMDSC-Messung; Gesamtwärmestrom, reversibler und irreversibler Wärmestrom (Quelle: Ehrenstein et al., 1998).

Nachfolgend sind die verwendeten Prüfparameter des Standardmessverfahrens zusammenfassend dargestellt:

| | |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>Prüfgerät:</u> | Mettler STARe 821 Differential Scanning Calorimeter DSC mit Intra Cooler (Fa. Mettler-Toledo Ges.m.b.H., Schwerzenbach, CH) |
| <u>Prüfnorm:</u> | DIN EN ISO 11357 Differential Scanning Calorimetry (DSC) |
| <u>Prüfatmosphäre:</u> | Luft |
| <u>Probenaufnahme:</u> | gelochter Al-Tiegel (40 µl) |
| <u>Prüfmethode:</u> | 2 Aufheizphasen (1. Run und 2. Run) |

Temperaturbereich: 20 bis 260 °C bei einer Heizrate von 10 K/min

Ergebnis: Wärmestrom vs. Temperatur und Bestimmung von $T_{g, DSC}$

3.4.3 Monotoner Zugversuch

Die Zugversuche wurden auf einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine vom Typ INSTRON 4505 (Fa. INSTRON LIMITED; High Wycombe, UK) unter Normklima durchgeführt. Die Bestimmung der Zugeigenschaften erfolgte nach ISO 527-2 (Plastics - Determination of tensile properties) unter Verwendung von Schulterstäben des Typs 1B (s. Abb. 3.10), die aus den gehärteten Reinharzplatten herausgefräst wurden.

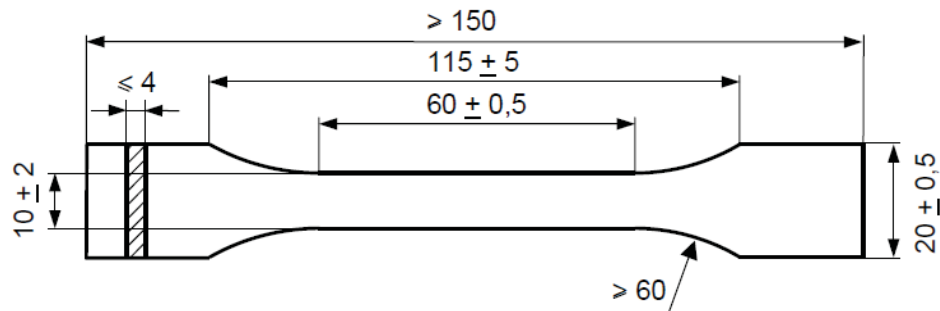


Abb. 3.10: Vielzweckprüfkörper nach ISO 3167, Typ B, Abmessungen in mm.

Folgende Zugeigenschaften wurden ermittelt:

E_t Elastizitätsmodul aus dem monotonen Zugversuch [MPa]

μ Querkontraktionszahl [-]

σ_M Zugfestigkeit [MPa]

σ_B Bruchspannung [MPa]

ε_B Bruchdehnung [%]

Die Messung der Längsdehnung erfolgte mittels eines Extensometers der Fa. INSTRON (Typ: 2620-603, Messlänge: 50 mm, Messbereich: 25 mm). Innerhalb der Messlänge des Längsdehnungsaufnehmers sorgte ein quer dazu auf die Probe geklemmter Dehnungsaufnehmer der Fa. INSTRON (Typ: 2640-007, Messlänge: 12,5 mm, Messbereich: 1 mm) für die simultane Messung der Querdehnung. Mit Hilfe

der Dehnungswerte wurde die Querkontraktionszahl μ , welche durch das negative Verhältnis der Querdehnung in Breitenrichtung ϵ_q zur Längsdehnung ϵ_l definiert ist, bestimmt. Nachfolgend sind die verwendeten Prüfparameter zusammenfassend aufgelistet:

Prüfgerät: Zug/Druck-Universalprüfmaschine vom Typ INSTRON 4505 (INSTRON LIMITED; High Wycombe, UK); 5kN Kraftmessdose.

Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min

Prüfbedingungen: 23 °C, 50 % rel. Feuchte

Dehnungsmessung: Längs: Ansetzextensometer Typ INSTRON 2620-603 (Messlänge: 50 mm);
Quer: Ansetzextensometer Typ INSTRON 2640-007 (Messlänge: 10 mm).

Prüfnorm: ISO 527-2

3.4.4 Dynamisch-mechanische Untersuchung (DMA)

Mit der Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wurden frequenz- und temperaturabhängige E-Modulwerte (E') und Dämpfungswerte ($\tan \delta$) bestimmt. Dazu wurde ein Prüfkörper mit den Abmessungen Breite: 10 mm, Dicke: 4 mm und Länge: 80 mm verwendet (s. Abb. 3.11).

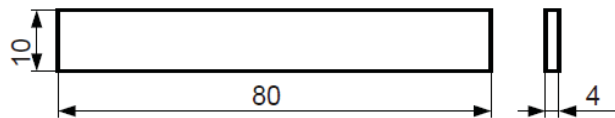


Abb. 3.11: Abmessungen des verwendeten DMA-Prüfkörpers; Abmessungen in mm.

Anhand der gemessenen Kurvenverläufe $E'(T)$ und $\tan \delta(T)$ werden folgende Schlüsselkennwerte ermittelt:

$E'_{-60^\circ\text{C}}$ dyn. E' -Modul aus DMA unter Biegebelastung bei -60 °C [MPa]

$E'_{23^\circ\text{C}}$ dyn. E' -Modul aus DMA unter Biegebelastung bei 23 °C [MPa]

$T_{g \text{ onset}}$ Glasübergangstemperatur als Onset-Temperatur des T_g -Abfalls [°C]

$T_{g \text{ tan } \delta}$ Glasübergangstemperatur beim Verlustfaktormaximum [°C]

Abb. 3.12 illustriert die Auswertungen der zwei Glasübergangstemperaturen ($T_{g \text{ onset}}$, $T_{g \text{ tan } \delta}$) und die Auswertungen des Speichermoduls (E') für die zwei verschiedenen Prüftemperaturen -60 °C ($E'_{-60\text{°C}}$) und 23 °C ($E'_{23\text{°C}}$). Der E' -Modul im Tieftemperaturbereich ($E'_{-60\text{°C}}$) wurde aus prüftechnischen Gründen bei -60 °C festgelegt. $T_{g \text{ onset}}$ kennzeichnet hierbei den Beginn des Glasübergangsbereiches. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur $T_{g \text{ onset}}$ wird wie bei der DSC-Untersuchung, die Onset-Auswertung verwendet. Wie zuvor wird wieder eine Tangente an die Kurve vor dem Glasübergangsbereich sowie an den Bereich höchster Kurvensteigung („Wendetangente“) angelegt. Der Schnittpunkt der beiden Tangenten kennzeichnet den Beginn des Glasübergangsbereichs ($T_{g \text{ onset}}$). $T_{g \text{ tan } \delta}$ wird an der Stelle der größten inneren Reibung also am Maximum des Verlustfaktorverlaufs ermittelt und kennzeichnet die Temperatur am Dämpfungmaximum ($\tan \delta_{\text{max}}$) (Ehrenstein und Bittmann, 1997).

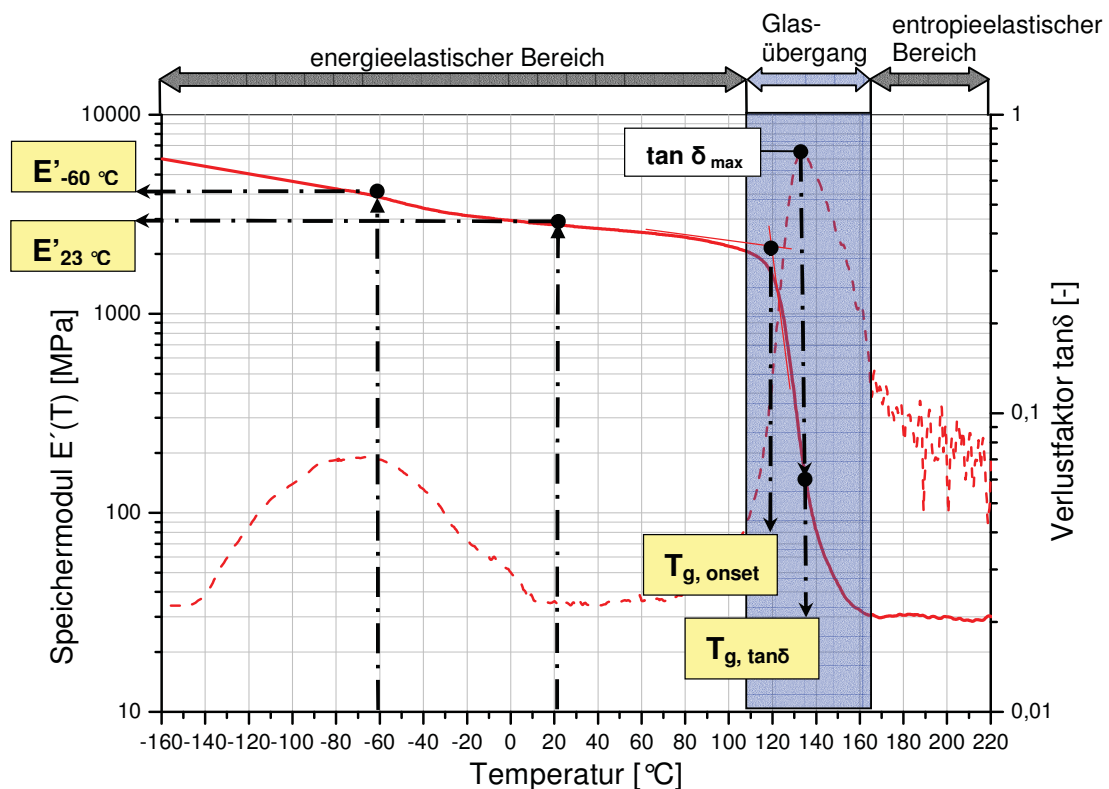


Abb. 3.12: Auswertung der DMA-Kurvenverläufe zur Bestimmung relevanter Schlüsselkennwerte (Werkstoff: M10n).

Nachfolgend sind die verwendeten Prüfparameter zusammenfassend aufgelistet:

| | |
|------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <u>Prüfgerät:</u> | DMA/SDTA861e, Fa. Mettler-Toledo GmbH (Schwerzenbach, CH.) |
| <u>Prüfmodus:</u> | 3-Punkt-Biegung (Auflagerabstand: 64 mm) |
| <u>Prüffrequenz:</u> | 1 Hz |
| <u>Prüftemperatur:</u> | -80 °C bis 220 °C |
| <u>Aufheizrate:</u> | 2 K/min |

3.4.5 Bruchmechanische Untersuchung (K_{Ic} , G_{Ic})

Zur Ermittlung der bruchmechanischen Eigenschaftskennwerte wurden Standard Compact Tension Prüfkörper (CT-Prüfkörper) verwendet (s. Abb. 3.13), der unter einer monotonen Zugbelastung beansprucht wurde. Es wurde mittels Kerbvorrichtung und Rasierklinge ein scharfer Riss in die Einkerbung der CT-Probekörper erzeugt. Danach wurden die Abmessungen Ausgangsrisslänge und Probenkörperdicke bestimmt und der Prüfkörper in der Prüfmaschine eingespannt.

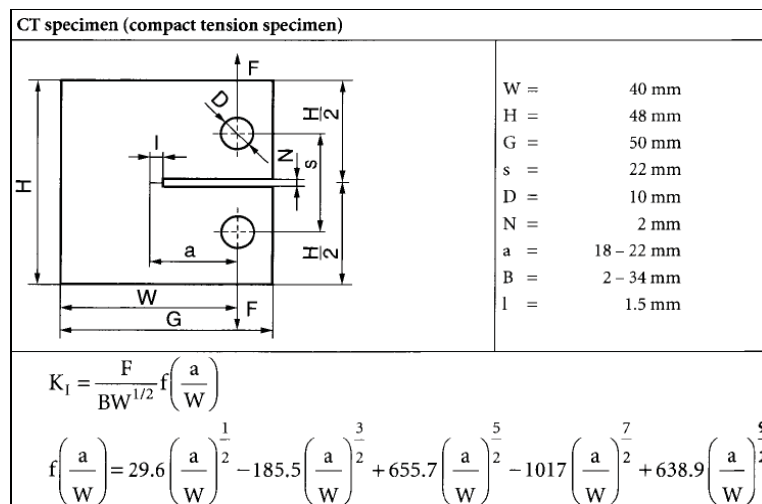


Abb. 3.13: CT-Prüfkörper für die bruchmechanische Prüfung mit Angaben zu den Abmessungen sowie zu den korrespondierenden Basisgleichungen zur Berechnung der Bruchzähigkeit und der Geometriefunktion (ISO 15850).

Aus dem aufgenommenen Kraft-Verformungsdiagramm wird die Maximalkraft ($F_{max.}$) ermittelt und nach dem Konzept der linear-elastischen Bruchmechanik die

Schlüsselkennwerte K_{IC} und G_{IC} bestimmt. Die Bruchzähigkeit K_{IC} und der Energiefreisetzungsrate G_{IC} erfolgte unter Verwendung folgender Gleichungen:

$$K_{IC} = \frac{F_{max}}{B\sqrt{W}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.1)$$

$$G_{IC} = \frac{(1-\mu^2)K_{IC}^2}{E_t} \quad (3.2)$$

wobei

- K_{IC}kritische Risszähigkeit [$MPa \cdot m^{1/2}$]
- G_{IC}kritische Energiefreisetzungsrate [kJ/m^2]
- aAnfangsrisslänge [m]
- BPrüfkörperdicke [m]
- WPrüfkörperbreite [m]
- $f\left(\frac{a}{W}\right)$Korrekturfunktion [-]
- μQuerkontraktionszahl [-]
- E_tZugmodul [MPa]

bedeuten und die E-Modulwerte E_t sowie die Querkontraktionszahlen μ für die Berechnung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} aus den monotonen Zugversuchen bestimmt wurde. Nachfolgend sind die verwendeten Prüfparameter zusammenfassend aufgelistet:

Prüfgerät: Zug/Druck-Universalprüfmaschine vom Typ INSTRON 4505 (INSTRON LIMITED; High Wycombe, UK);
1kN Kraftmessdose.

Prüfgeschwindigkeit: 5 mm/min

Prüfbedingungen: 23 °C, 50 % rel. Feuchte

Wegmessung: Traversenbewegung der Prüfmaschine

Belastung: Wegregelung (monotone Belastung)

Prüfnorm: ISO 13586

Prüfkörpertyp: CT-Prüfkörper (Compact Tension), s. Abb. 3.13

4 ERGEBNISSE

4.1 Verteilungsqualität der Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix

Für die Untersuchung der Verteilungsqualität wurden zwei verschiedene experimentelle Untersuchungsmethoden eingesetzt, die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) und das Rasterelektronenmikroskop (REM).

Die SAXS-Streukurven der Core-Shell-Rubber modifizierten Harzformulierungen sind sowohl für den unausgehärteten Zustand (Gel) als auch für den ausgehärteten Zustand (Platte) für Nanopartikelkonzentrationen 2, 8 und 25 Gew.-% untersucht worden. Die Streukurven in Abb. 4.1 zeigen einen für sphärische Partikeltypen charakteristischen Verlauf (Paris, 2001).

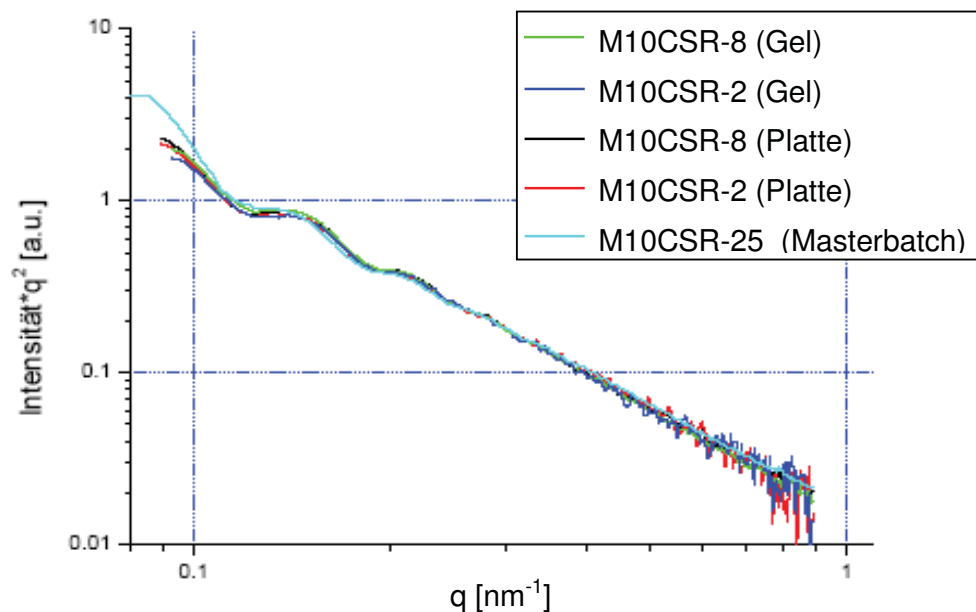


Abb. 4.1: SAXS-Streukurven für CSR-Partikel in Epoxidharz M10n (Gel und Platte) in Konzentrationen von 2, 8 und 25 Gew.-%.

Generell weisen die Streukurven aller untersuchten CSR-modifizierten Epoxidharzproben eine gleiche Verteilungsstruktur auf, sodass davon auszugehen ist, dass keine Strukturveränderungen durch den Mischvorgang, unterschiedlicher Partikelkonzentrationen und Aushärtungsvorgang stattgefunden haben. Weiters sind keine Nahordnungspeaks in den charakteristischen Streukurven gefunden worden, die auf Nanopartikel-Agglomerate hindeuten würden, sodass daraus auf eine ausreichend

gute Nanopartikelverteilung in der Epoxidharzmatrix geschlossen werden kann. Ergänzend wurden REM-Abbildungen der Bruchoberfläche von Zugprüfkörpern der Werkstoffe M10CSR-2 (s. Abb. 4.2 a-b) und M10CSR-8 (s. Abb. 4.2 c-d) mit jeweils 5000-facher und 20000-facher Vergrößerung aufgenommen. In diesen Abbildungen können lediglich Hinweise auf den energieverzehrenden Partikelablösungsmechanismus (Debonding) vermutet werden. Genauere Aussagen über die Verteilungsqualität der Core-Shell-Rubber Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix können hingegen nicht getroffen werden.

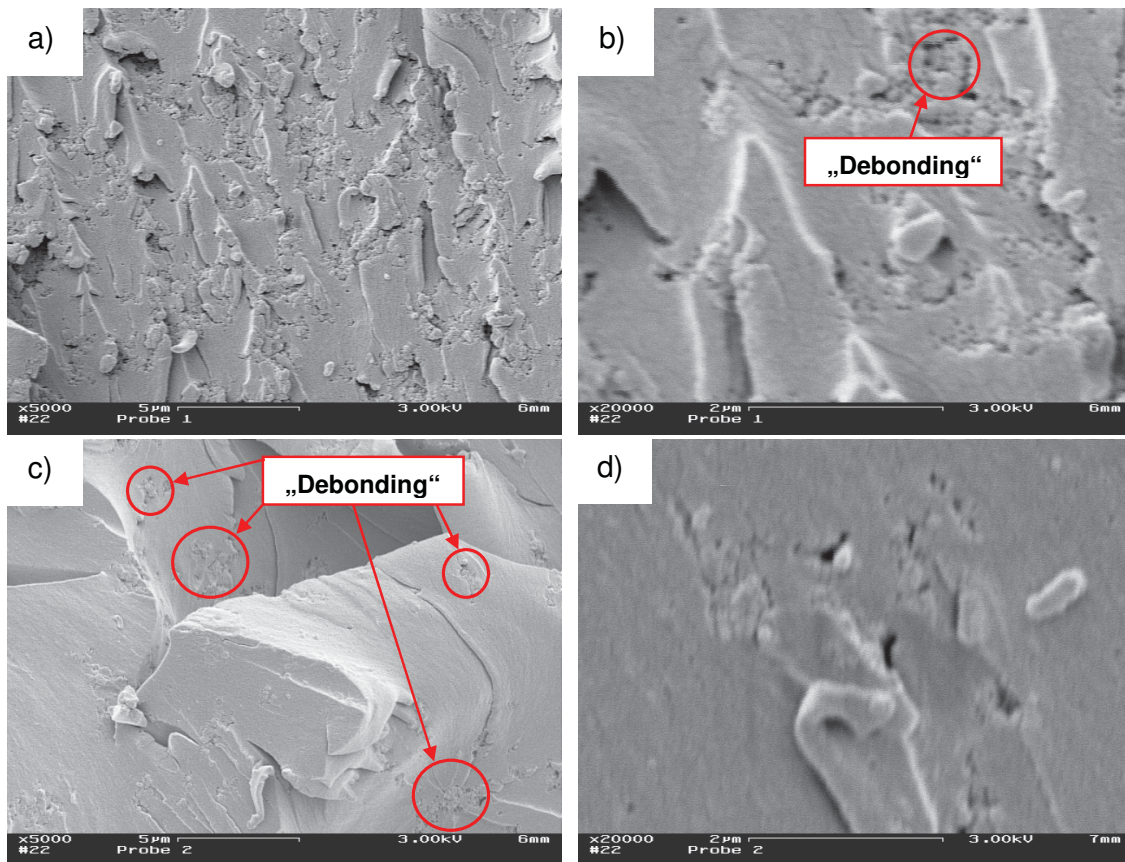


Abb. 4.2: REM-Bilder von Bruchoberflächen der Werkstoffe M10CSR-2 (a, b) und M10CSR-8 (c, d) für 5000- und 20000-fache Vergrößerung.

Im Vergleich zu den REM-Aufnahmen für die Werkstoffe M10CSR-2 und -8, konnte für die Harzformulierungen M10CSS-1 und -4 (s. Abb. 4.3) die Partikelverteilung deutlich besser dargestellt werden. Die Abbildungen der M10CSS-1 Bruchoberflächen in Abb. 4.3 a-b) und der M10CSS-4 Bruchoberflächen in Abb. 4.3 c-d), mit jeweils 5000-facher und 20000-facher Vergrößerung, lassen den

energieverzehrenden Partikelablösungsmechanismus (Debonding) und das Partikelauflätzen (Kavitation) vermuten. Um diese Mechanismen zu bestätigen müssten weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden. Es wurden die Durchmesser der Ablösestellen stichprobenartig vermessen, die erwartungsgemäß in einem Größenbereich der Core-Shell-Silicon Nanopartikel von 120-150 nm liegen. Weiters ist ein Konzentrationsunterschied der Ablösestellen zu erkennen, der auf den unterschiedlichen Füllstoffgehalt der Harzformulierung M10CSS-1 und M10CSS-4 zurückzuführen ist. Weiters sind keinerlei Konzentrationsanhäufungen erkennbar, die auf Restagglomerate hindeuten würden. Angesichts der Ablösestellen ist von einer gleichmäßigen und weitestgehend agglomeratfreien Verteilung der Partikel in der Epoxidharzmatrix auszugehen. Es ist weiters davon auszugehen, dass alle M10CSS Harzformulierungen eine weitestgehend ähnliche Verteilungsqualität aufweisen, da für alle Formulierungen dieselbe Rührvorschrift und Aushärtebedingung Geltung hatte.

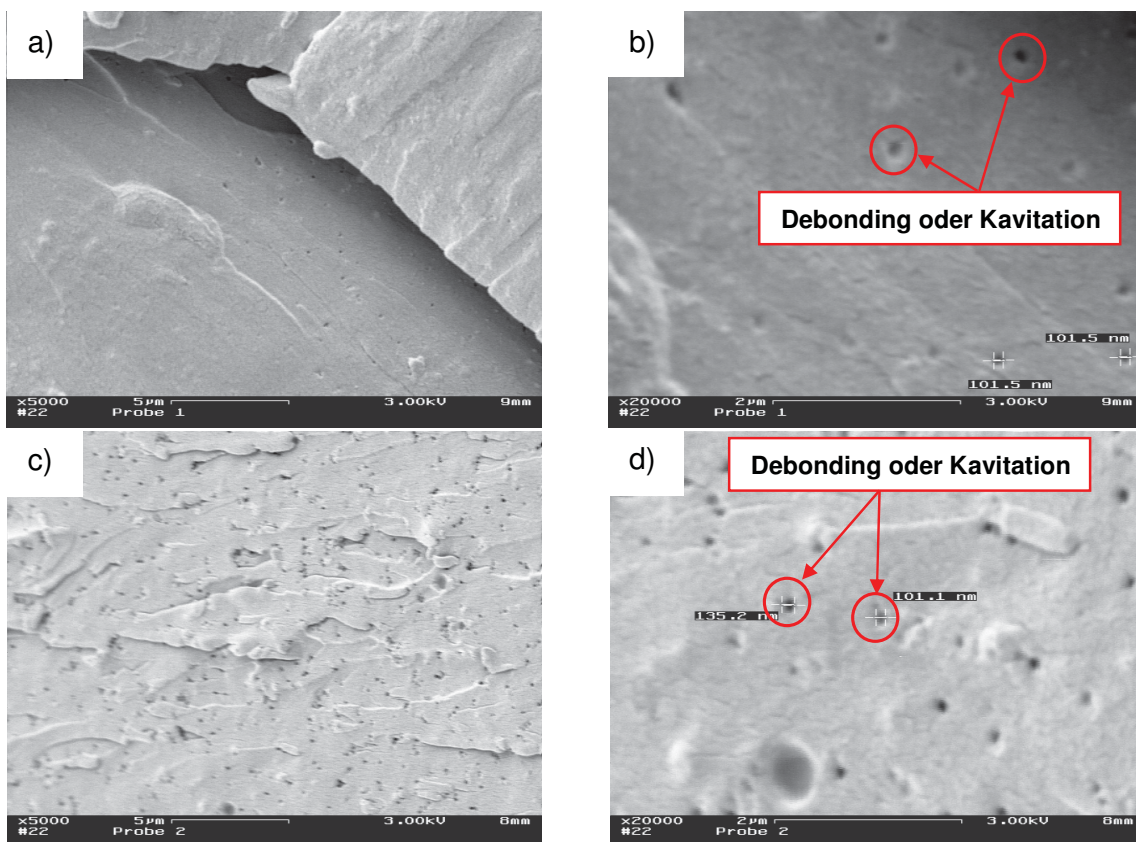


Abb. 4.3: REM-Bilder von Bruchoberflächen der Werkstoffe M10CSS-1 (a, b) und M10CSS-4 (c, d) für 5000- und 20000-fache Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen zeigen für die Harzformulierungen M10SIO2-2 und -8 mit 5000-facher und 20000-facher Vergrößerung, mögliche agglomerierte SIO2-Partikel (s. Abb. 4.4 a-d). Ebenso können Agglomerat-ablösungen (Debonding) gefunden werden, die eine schwache Partikel-Matrix-Anbindung vermuten lassen. Generell ist anzunehmen, dass die Basismischung Nanopartikelagglomerate beinhaltet, die durch den anschließenden Rührvorgang im Dissolver nicht restlos aufgebrochen werden konnten.

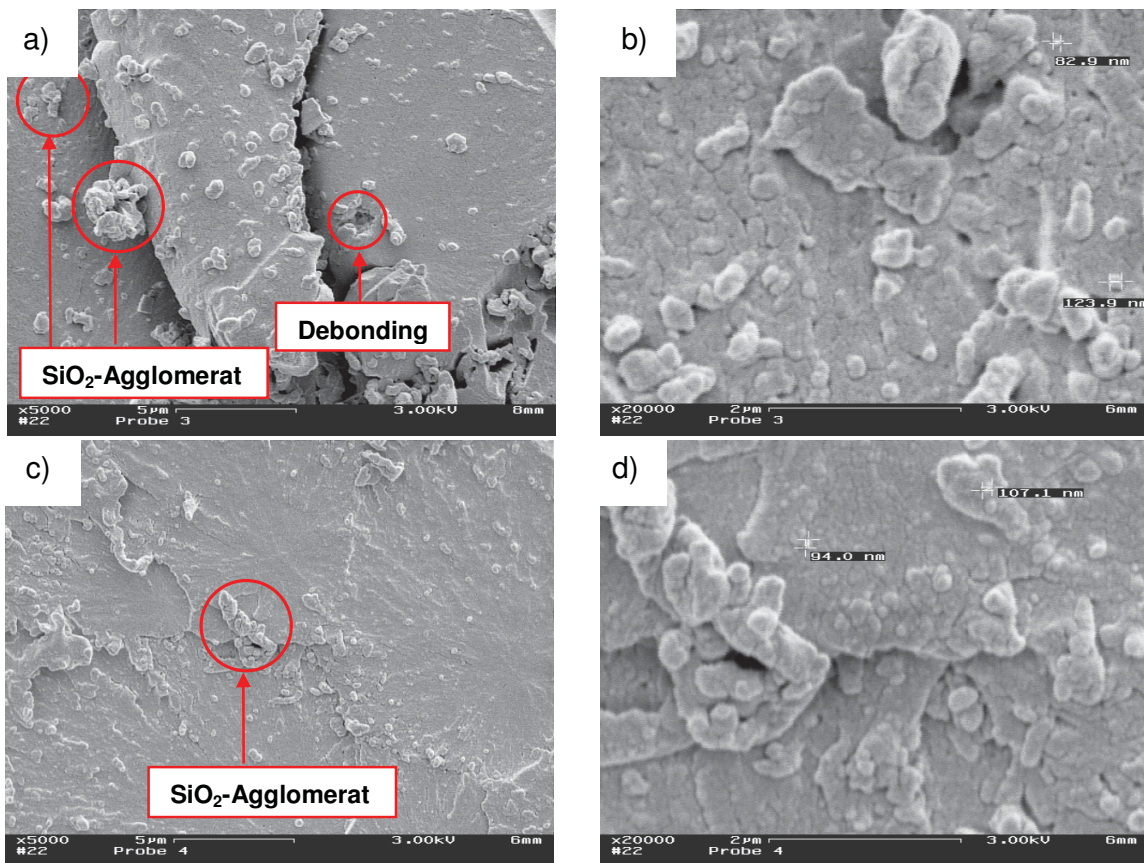


Abb. 4.4: REM-Bilder von Bruchoberflächen der Werkstoffe M10SIO2-2 (a, b) und M10SIO2-8 (c, d) für 5000- und 20000-fache Vergrößerung.

Anhand der sehr guten REM-Aufnahmen der CNF-Harzformulierungen kann aus den Oberflächenabbildungen eine recht zuverlässige Aussage über Verteilungsqualität der Carbon-Nanofasern in der Epoxidharzmatrix getroffen werden. Abb. 4.5 a-b) zeigen die CNF-Harzformulierung mit 2 Gew.-% Kohlenstofffaser, bei der man mit 5000-facher Vergrößerung einen guten visuellen Eindruck der Faserverteilung in der Matrix erhält. Zusätzlich sind auf diesen Aufnahmen die sogenannten Pull-Out's

(herausziehen der Faser) deutlich zu erkennen, die eine nur mäßige Faser-Matrix-Haftung vermuten lassen. Weiters lassen die Abbildungen mit 20000-facher Vergrößerung die Fasergeometrie sehr gut erfassen, die mit einem Durchmesser von ca. 130-160 nm vermessen wurden und im Bereich der Herstellerangaben liegen. Im Vergleich dazu sieht man in Abb. 4.5 c-d) die Harzformulierung mit einem Kohlenstofffaseranteil von 8 Gew.-%. Bei der Gegenüberstellung von Abb. 4.5 a) und c) mit 5000-facher Vergrößerung ist der Konzentrationsunterschied der beiden Harzformulierungen sehr gut festzustellen. Es sind keine signifikanten Anhäufungen von Kohlenstofffasern zu erkennen, die auf mögliche Restagglomerate hindeuten würden, sodass von einer guten Verteilungsqualität der CNF-Harzformulierungen im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ausgegangen werden kann.

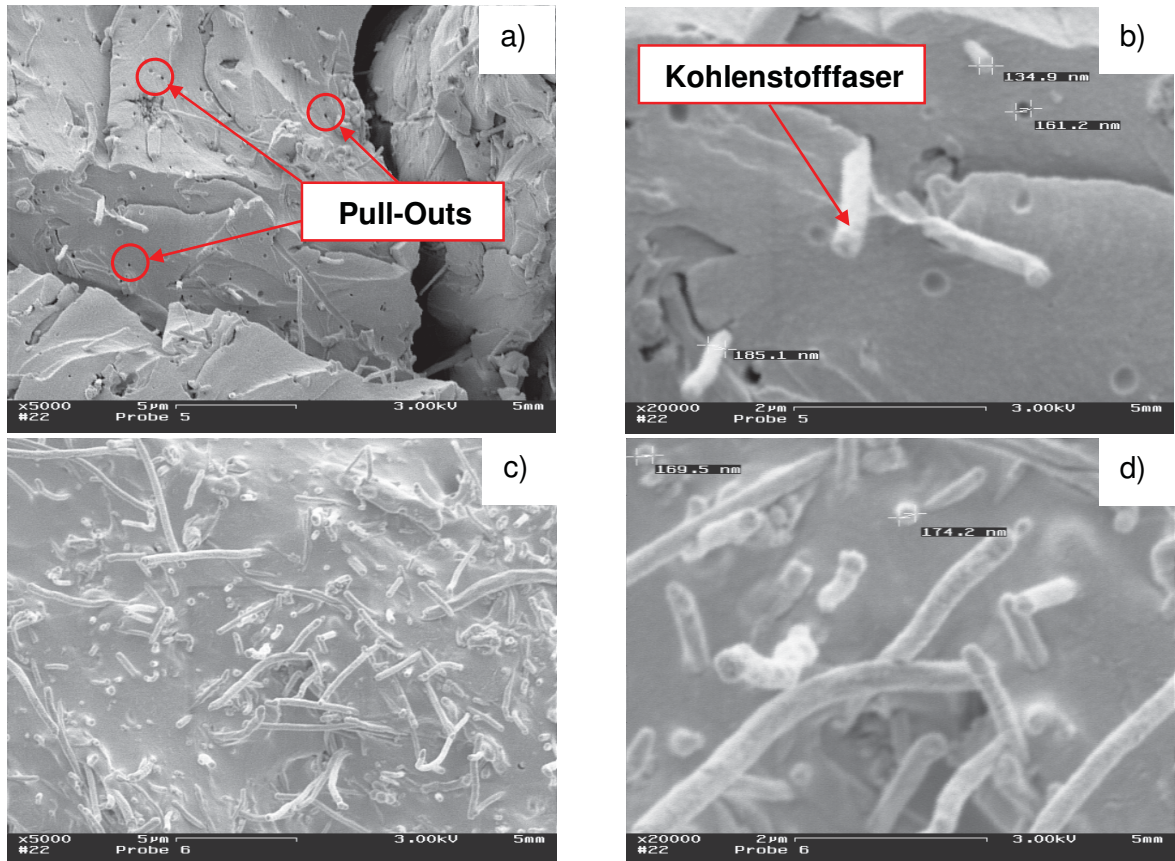


Abb. 4.5: REM-Bilder von Bruchoberflächen der Werkstoffe M10CNF02-2 (a, b) und M10CNF02-8 (c, d) für 5000- und 20000-fache Vergrößerung.

4.2 Aushärtungszustand der nanoverstärkten Epoxidharzplatten

Bei der thermo-kalorimetrischen Untersuchung des Aushärtungszustandes der nanopartikelverstärkten Epoxidharze und des Reinharzes wurde zu Beginn das Reinharz untersucht, um unter anderem Auskunft über die $T_{g,DSC}$ der produzierten Reinharzplatte zu erhalten, und mit den Angaben des Harzlieferanten zu vergleichen. Die Probenentnahme erfolgte dabei jeweils aus 3 exemplarischen Harzplatten. Die Auswertung der M10n-Kurvenverläufe ergibt einen mittleren $T_{g,DSC}$ von 119 °C im ersten Aufheizvorgang (s. Tabelle 4.1). Nachdem die Kontrolle bezüglich der Lage der Glasübergangstemperatur vom 1. Run zum 2. Run keine signifikante Änderung erkennen lässt und zusätzlich keine typischen Restenthalpie-Peaks gefunden wurden, die auf eine Nachvernetzung hindeuten würden, kann von einem nahezu vollständigen ausgehärteten Plattenzustand ausgegangen werden (s. Anhang 7.1).

In weiterer Folge wurden die Untersuchungen auf die nanopartikelverstärkten Harzformulierungen ausgeweitet. Dabei ist für alle nanopartikelverstärkten Epoxidharze im 1. Run am Ende des Glasübergangsbereichs eine Exothermie zu erkennen. Hingegen im 2. Run konnten keine weiteren exothermen Reaktionen festgestellt werden (s. Abb. 4.6). Um dieses Phänomen aufzuklären wurden stichprobenartig temperaturmodelierte DSC-Untersuchungen für den 1. Run durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode sind reversible Effekte (Glasübergang, Schmelzen) von irreversiblen Effekten (Vernetzung, Zersetzung, Abdampfen, usw.) zu unterscheiden. Es konnte auf diese Weise festgestellt werden, dass es sich bei den exothermen Effekten der 1. Aufheizphase um irreversible Vorgänge handelt. Auch hier wurden die Glasübergangstemperaturen $T_{g,DSC}$ der 1. und 2. Aufheizphase als Onset-Werte des DSC-Kurvenabfalles ermittelt und miteinander verglichen. Zusätzlich wurden die Kurvenverläufe des 1. und 2. Run's übereinander gelegt, um eventuelle T_g -Verschiebungen (Nachvernetzung) besser erkennen zu können. Abb. 4.6 veranschaulicht dazu die auftretenden T_g -Verschiebungen und Exothermien für die Harzformulierungen mit 4 Gew.-% im Vergleich zum Referenzharz M10n.

Generell sind die DSC-Kurvenverläufe für alle Partikeltypen näherungsweise analog. Es ist anzunehmen, dass es sich bei den exothermen Reaktionen um eine Nachvernetzung der EP-Matrix handelt. Diese Vermutung wird auch durch die T_g -

Verschiebung in einem Größenordnungsbereich von bis zu 10 K unterstrichen. Die T_g -Verschiebungen sowie die exothermen Reaktionen zeigen in den DSC-Kurvenverläufen, innerhalb der Plattencharge einen reproduzierbaren Verlauf (s. Anhang 7.1). Mit steigendem Füllstoffgehalt sind hingegen geringfügige Unterschiede im DSC-Kurvenverlauf festzustellen. Aufgrund der exothermen Reaktionen und $T_{g,DSC}$ -Verschiebungen ist grundsätzlich nicht von einem vollständig ausgehärteten Plattenzustand auszugehen sondern im Sinne einer ingenieurmäßigen Betrachtungsweise von einem nahezu vollständig ausgehärteten Plattenzustand.

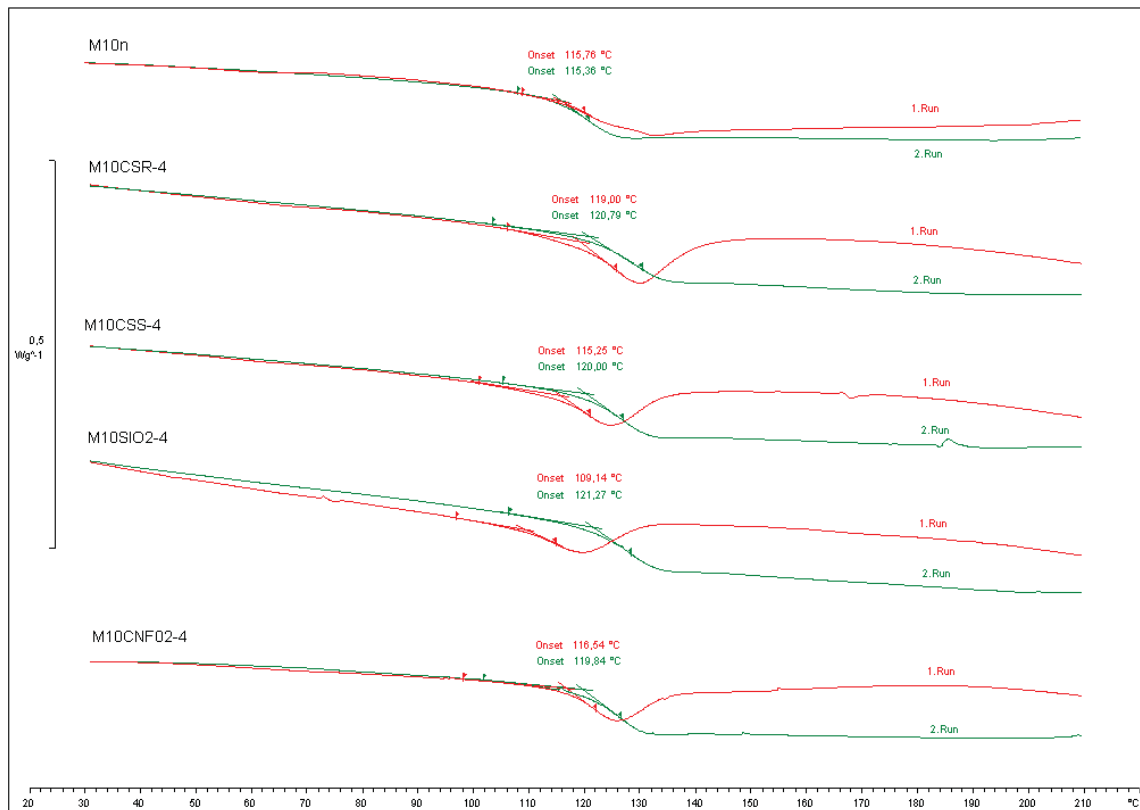


Abb. 4.6: Darstellung der DSC-Kurvenverläufe für die Werkstoffe M10n, M10CSR-4, M10CSS-4, M10SIO2-4 und M10CNF02-4.

Im Folgenden werden die DSC-Ergebnisse für Harzformulierungen der unterschiedlichen Füllstofftypen in Form der ermittelten $T_{g,DSC}$ -Werte in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die entsprechenden DSC-Kurvenverläufe aller Harzformulierungen mit der exemplarischen Probenentnahme aus 3 verschiedenen Harzplatten, sind im Anhang 7.1 beigefügt.

Tabelle 4.1: Glasübergangstemperaturen aus der DSC-Analyse $\bar{T}_{g,DSC}$ (Mittelwerte aus 3 Einzelmessungen) der 1. und 2. Aufheizphase für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02.

| Werkstoffe | 1. RUN | 2. RUN |
|------------|---------------------------|---------------------------|
| | $\bar{T}_{g,DSC}$ [°C] | $\bar{T}_{g,DSC}$ [°C] |
| M10n | 119 | 117 |
| M10CSR-1 | 123 | 122 |
| M10CSR-2 | 119 | 121 |
| M10CSR-4 | 120 | 122 |
| M10CSR-8 | 124 | 119 |
| M10CSS-1 | 115 | 119 |
| M10CSS-2 | 115 | 120 |
| M10CSS-4 | 117 | 119 |
| M10CSS-8 | 120 | 121 |
| M10SIO2-1 | 112 | 117 |
| M10SIO2-2 | 113 | 119 |
| M10SIO2-4 | 110 | 120 |
| M10SIO2-8 | 112 | 118 |
| M10CNF02-1 | 115 | 119 |
| M10CNF02-2 | 118 | 121 |
| M10CNF02-4 | 117 | 121 |
| M10CNF02-8 | 127 | 124 |

4.3 Zugeigenschaften

Im Sinne einer umfassenden mechanischen Basischarakterisierung der nanoverstärkten Epoxidharzformulierungen wurden zunächst Standard-Zugprüfungen durchgeführt. Die wesentlichen Zugeigenschaftskennwerte, wie Elastizitätsmodul E_t , Querkontraktionszahl μ , Zugfestigkeit σ_M sowie Bruchspannung σ_B und Bruchdehnung ε_B wurden dadurch bestimmt. Zu Beginn wurde das Referenzharz M10n untersucht, um Eigenschaftsvergleiche mit den nanopartikelverstärkten Harzformulierungen anstellen zu können. Die daraus ermittelten Eigenschaftskennwerte für das Referenzharz M10n sind in Tabelle 4.2 zusammenfassend dargestellt.

In den Abb. 4.7, 4.8 und 4.9 sind die E-Modul-, Zugfestigkeits- und Bruchdehnungskennwerte aller Epoxidharzformulierungen in Abhängigkeit von der

Nanopartikelkonzentration dargestellt. Die Harzformulierungen mit einem Core-Shell-Rubber und Core-Shell-Silicon Anteil ≤ 4 Gew.-% zeigen in Abb. 4.7 noch keinen signifikanten Einfluss auf den E-Modul. Erst ab einem Gewichtsanteil von 8 Gew.-% ist eine Verringerung des Zugmoduls um 10 % festzustellen. Demgegenüber stehen die Nano-Hartpartikeltypen SIO2 und CNF02 mit einer deutlichen E-Modulzunahme bei zunehmender Partikelkonzentration um bis zu 30 % für M10CNF02-8.

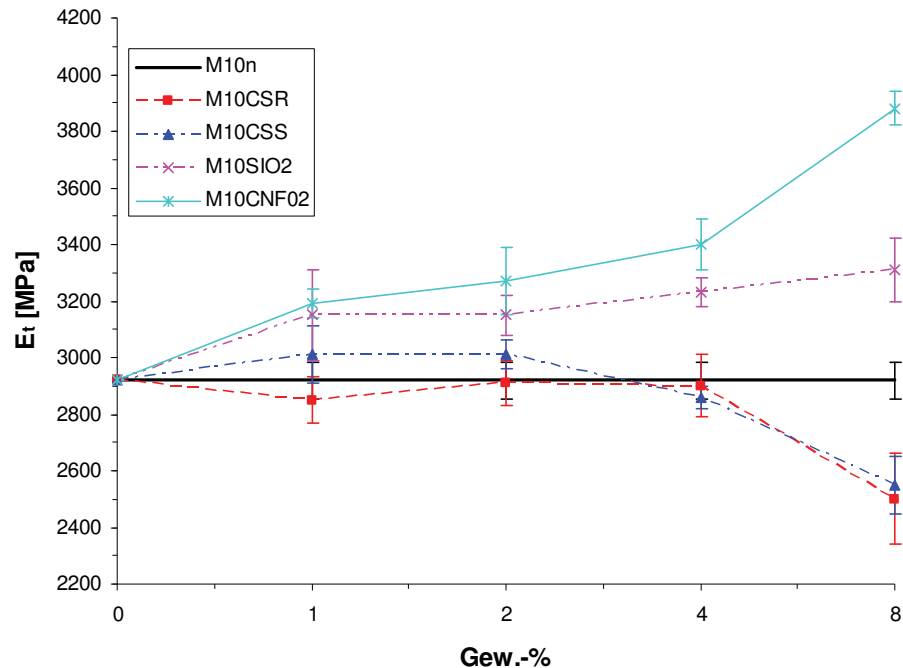


Abb. 4.7: E-Moduls (E_t) in Abhängigkeit vom Nanopartikelgehalt für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02.

Im Falle der Zugfestigkeit (σ_M) in Abb. 4.8 konnte nahezu durchwegs eine Steigerung im Konzentrationsbereich bis 4 Gew.-% um durchschnittliche 10 % erreicht werden, mit Ausnahme von M10SIO2-2. Für Konzentrationen von 8 Gew.-% ist hingegen ein durchgängiger Abfall für alle Partikeltypen zu erkennen, die wertemäßig unterhalb des Referenzharzes liegen.

Die Darstellung der Bruchdehnung (ϵ_B) in Abhängigkeit der Partikelkonzentration in Abb. 4.9, zeigt angesichts der auswertebedingten Unschärfe keine signifikanten Veränderungen im Konzentrationsbereich bis 4 Gew.-% mit Ausnahme der SIO2-Harzformulierung, die mit steigender Konzentration kontinuierlich abfällt. Für 8 Gew.-% konnte einerseits mit Weichpartikel (CSR, CSS) eine deutliche Zunahme der

Bruchdehnung von bis zu 40 % erreicht werden. Andererseits konnte mit Hartpartikel (SIO₂, CNF02) eine deutliche Abnahme der Bruchdehnung von bis zu 50 % festgestellt werden.

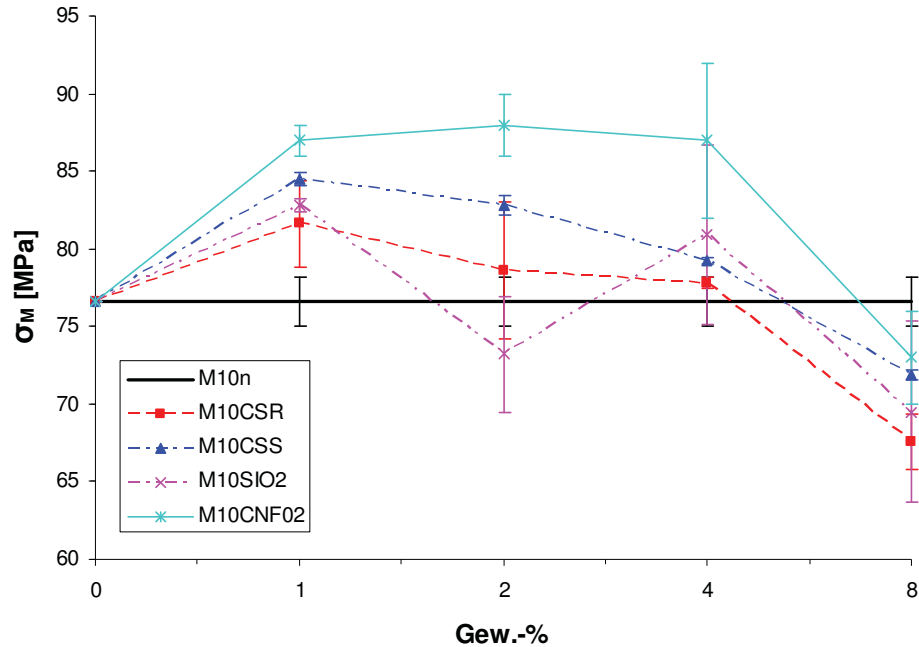


Abb. 4.8: Zugfestigkeit (σ_M) in Abhängigkeit vom Nanopartikelgehalt für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO₂ und M10CNF02.

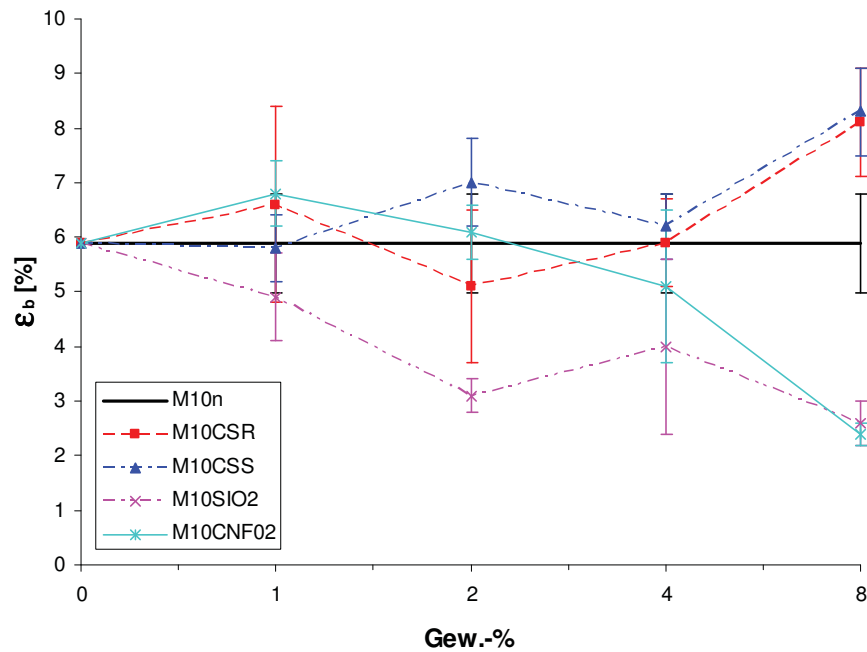


Abb. 4.9: Bruchdehnung (ϵ_B) in Abhängigkeit vom Nanopartikelgehalt für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO₂ und M10CNF02.

Die Spannungs-Dehnungsverläufe aller Einzelmessungen befinden sich im Anhang 7.2. Im Folgenden werden die Zugeigenschaftskennwerte für Harzformulierungen der unterschiedlichen Füllstofftypen in Tabelle 4.2 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4.2: Zugeigenschaften der Werkstoff M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02 (Standardabweichung in Klammer).

| Werkstoffe | E_t [MPa] | μ [-] | σ_M [MPa] | ϵ_B [%] |
|------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| M10n | 2920 (65) | 0,40 (0,02) | 76,6 (1,6) | 5,9 (0,9) |
| M10CSR-1 | 2850 (80) | 0,41 (0,01) | 81,6 (2,8) | 6,6 (1,8) |
| M10CSR-2 | 2910 (80) | 0,42 (0,01) | 78,6 (4,4) | 5,1 (1,4) |
| M10CSR-4 | 2900 (110) | 0,45 (0,02) | 77,8 (0,4) | 5,9 (0,8) |
| M10CSR-8 | 2500 (160) | 0,42 (0,02) | 67,6 (1,8) | 8,1 (1,0) |
| M10CSS-1 | 3010 (100) | 0,42 (0,02) | 84,5 (0,4) | 5,8 (0,6) |
| M10CSS-2 | 3010 (50) | 0,41 (0) | 82,8 (0,6) | 7,0 (0,8) |
| M10CSS-4 | 2860 (40) | 0,40 (0,01) | 79,2 (0,2) | 6,2 (0,6) |
| M10CSS-8 | 2550 (100) | 0,39 (0,01) | 71,9 (0,3) | 8,3 (0,8) |
| M10SIO2-1 | 3150 (160) | 0,42 (0,03) | 82,8 (0,4) | 4,9 (0,8) |
| M10SIO2-2 | 3150 (70) | 0,42 (0,03) | 73,2 (3,7) | 3,1 (0,3) |
| M10SIO2-4 | 3230 (50) | 0,42 (0,01) | 80,9 (5,8) | 4,0 (1,6) |
| M10SIO2-8 | 3310 (110) | 0,40 (0,02) | 69,5 (5,8) | 2,8 (0,4) |
| M10CNF02-1 | 3190 (50) | 0,42 (0) | 87,0 (1,0) | 6,8 (0,6) |
| M10CNF02-2 | 3270 (120) | 0,42 (0) | 88,0 (2,0) | 6,1 (0,5) |
| M10CNF02-4 | 3400 (90) | 0,42 (0) | 87,0 (5,0) | 5,1 (1,4) |
| M10CNF02-8 | 3880 (60) | 0,42 (0) | 73,0 (3,0) | 2,4 (0,2) |

4.4 Thermo-mechanische Eigenschaften

Um Aufschluss über das thermo-mechanische Verhalten nanopartikelverstärkter Epoxidharze zu erhalten wurden dynamisch-mechanische Analysen (DMA) durchgeführt. Aus den repräsentativen Kurvenverläufen des Speichermoduls $E'(T)$ und des Verlustfaktors $\tan \delta (T)$ wurden jeweils zwei Glasübergangstemperaturen ($T_{g \text{ onset}}$, $T_{g \text{ tan } \delta}$) und zwei Speichermodulis ($E'_{-60^\circ\text{C}}$, $E'_{23^\circ\text{C}}$) ermittelt. Zu Beginn wurde das Referenzharz M10n untersucht, um wieder Eigenschaftsvergleiche mit den nanopartikelverstärkten Harzformulierungen anstellen zu können. Die dazugehörigen

thermo-mechanischen Schlüsselkennwerte für das Referenzharz M10n sind in Tabelle 4.3 zusammenfassend dargestellt.

Die Abb. 4.10 und Abb. 4.11 repräsentieren die thermo-mechanischen Kennwertfunktionen unterschiedlicher Partikeltypen in den Konzentrationen 2 und 8 Gew.-%. Generell ist im Vergleich zur Referenzkurve ein Anstieg des E-Modulniveaus (E') über den gesamten Temperaturbereich für alle Partikeltypen zu erkennen. Die CSR- und CSS-modifizierte Harze weisen dabei ein sehr ähnliches Niveau auf. Mit zunehmender Partikelkonzentration wird für die CS-modifizierte Harze der Anstieg des E' -Modulniveaus im Vergleich zum unverstärkten Referenzwerkstoff M10n geringer und ist für die Konzentration von 8 Gew.-% im Glaszustand nicht mehr vorhanden. Zudem ist mit diesen CS-Partikeltypen ein Anstieg der T_g -Werte um ca. 5 K feststellbar. Bei den SIO₂- und CNF-Harzformulierungen ist mit steigender Partikelkonzentration ein deutlich höheres E-Modulniveau festzustellen wobei deren Niveaus im Glaszustand ähnlich sind. Das CNF-modifizierte Harz erreicht dabei das höchste E-Modulniveau. Diese vertikale Verschiebung ist für hochmodulige Füllstoffe charakteristisch und nimmt in Anbetracht der Abbildungen mit steigender Konzentration kontinuierlich zu. Weiters ist zu sehen, dass die Kennwertfunktion des Speichermoduls für hartpartikelverstärkte Epoxidharze (M10SIO₂, M10CNF02) ebenfalls eine Änderung der Glasübergangstemperatur (T_g) zur Folge hat, die sich zu höheren Temperaturen verschiebt. Genauer gesagt handelt es sich bei SIO₂ und CNF um einen durchschnittlichen Anstieg der T_g -Werte um 9 K. Die Glasübergangstemperatur ist für CNF-modifizierte Harze am höchsten. Weiters ist ein tendenzieller Anstieg der E' -Modulkurven im entropieelastischen Bereich zu erkennen die auf geringfügige Nachvernetzung hindeuten und mit den Ergebnissen der DSC-Untersuchung übereinstimmen. Der Einfluss zunehmender Nanopartikelkonzentrationen auf das thermo-mechanische Werkstoffverhalten ist in Abb. 4.10 exemplarisch für die Konzentration von 2 Gew.-% und in Abb. 4.11 für 8 Gew.-% dargestellt. Die entsprechenden Diagramme für die Konzentrationen 1 und 4 Gew.-% sind im Anhang 7.3 enthalten.

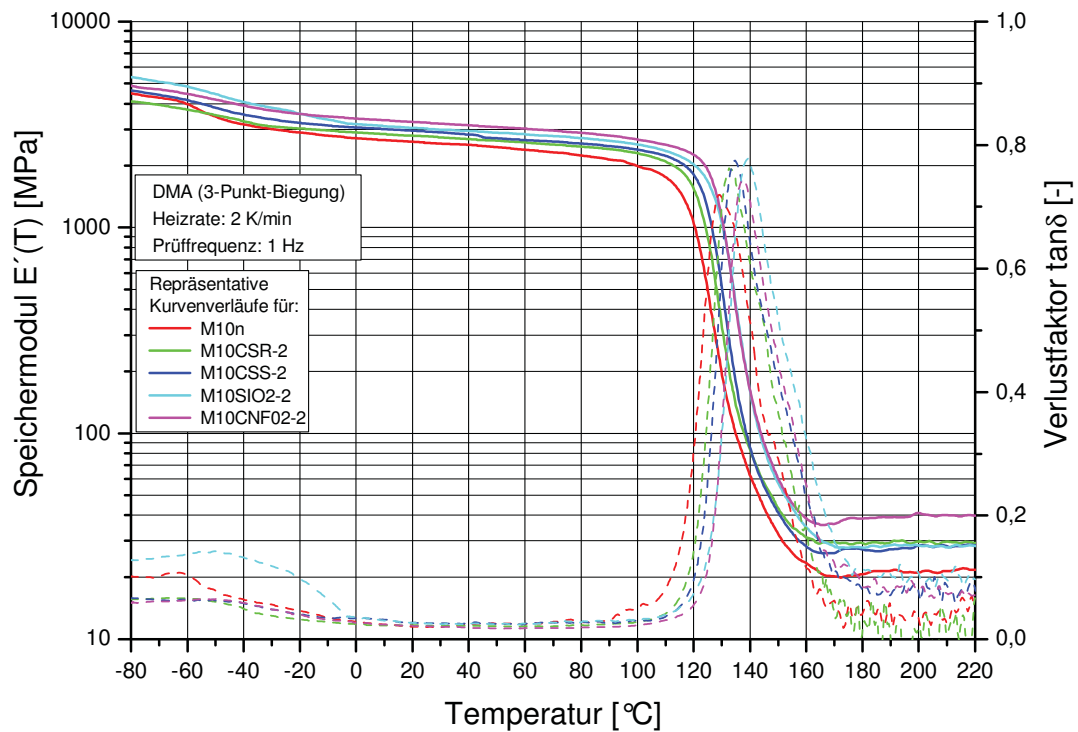


Abb. 4.10: Repräsentative Kurvenverläufe für die Werkstoffe M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02 mit 2 Gew.-%.

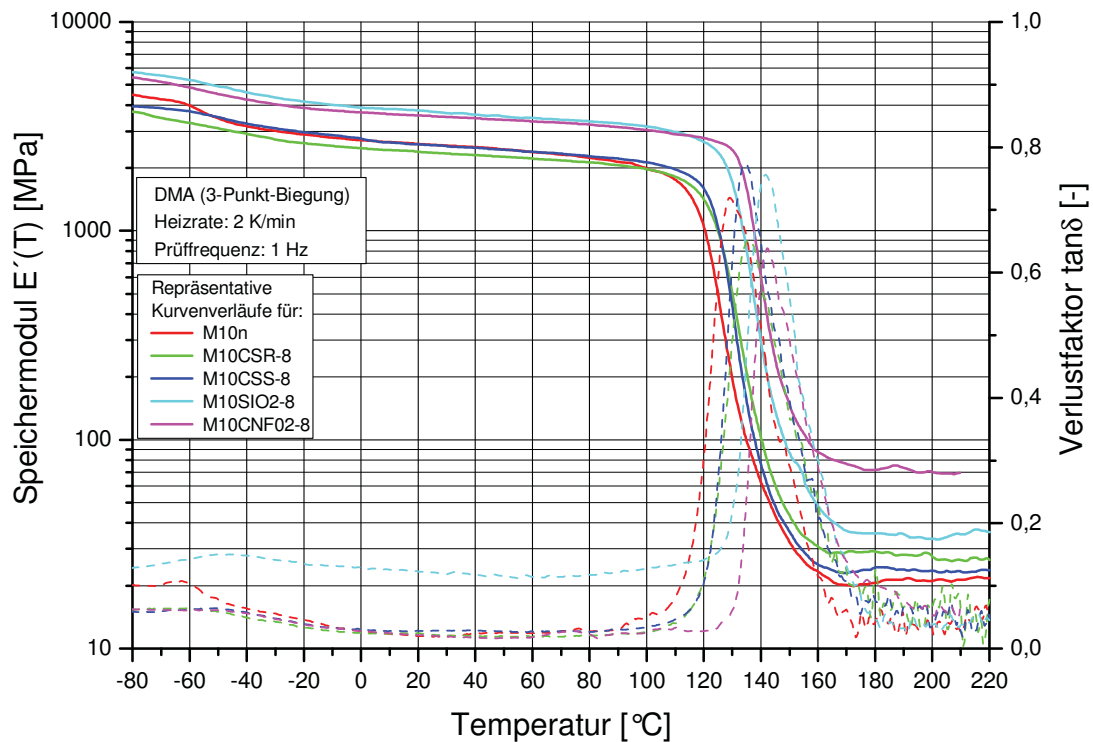


Abb. 4.11: Repräsentative Kurvenverläufe für die Werkstoffe M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02 mit 8 Gew.-%.

In weiterer Folge wurden die thermo-mechanischen Schlüsselkennwerte in Abhängigkeit der Partikelkonzentration dargestellt und mit dem Referenzharz verglichen. Die in Abb. 4.12 dargestellten konzentrationsabhängigen Speichermodulwerte für die Prüftemperatur von -60 °C ($E'_{-60\text{ °C}}$) bringen für die M10CSR-Harzformulierung zum Ausdruck, dass angesichts der Messwertstreuung, bis 2 Gew.-% keine signifikante Moduländerung feststellbar ist. Hingegen nimmt für höhere Gewichtsanteile der Core-Shell-Rubber einen immer größeren Einfluss auf den Speichermodul ($E'_{-60\text{ °C}}$). In Bezug auf die M10CSS-Harzformulierungen zeigt der Speichermodul ($E'_{-60\text{ °C}}$) bis 4 Gew.-% einen zumindest nahezu konstanten Verlauf ehe dieser für 8 Gew.-% einen eindeutigen Abfall von 9 % erfährt. Es wurden für beide Harpartikeltypen (SiO_2 , CNF02) mit zunehmender Partikelkonzentration ähnliche und kontinuierliche E' -Modulwerte bestimmt, die bis 8 Gew.-% einen Wert von ca. 5000 MPa annimmt. Im Vergleich zum Referenzharz handelt es sich hierbei um einen Anstieg von 25 %.

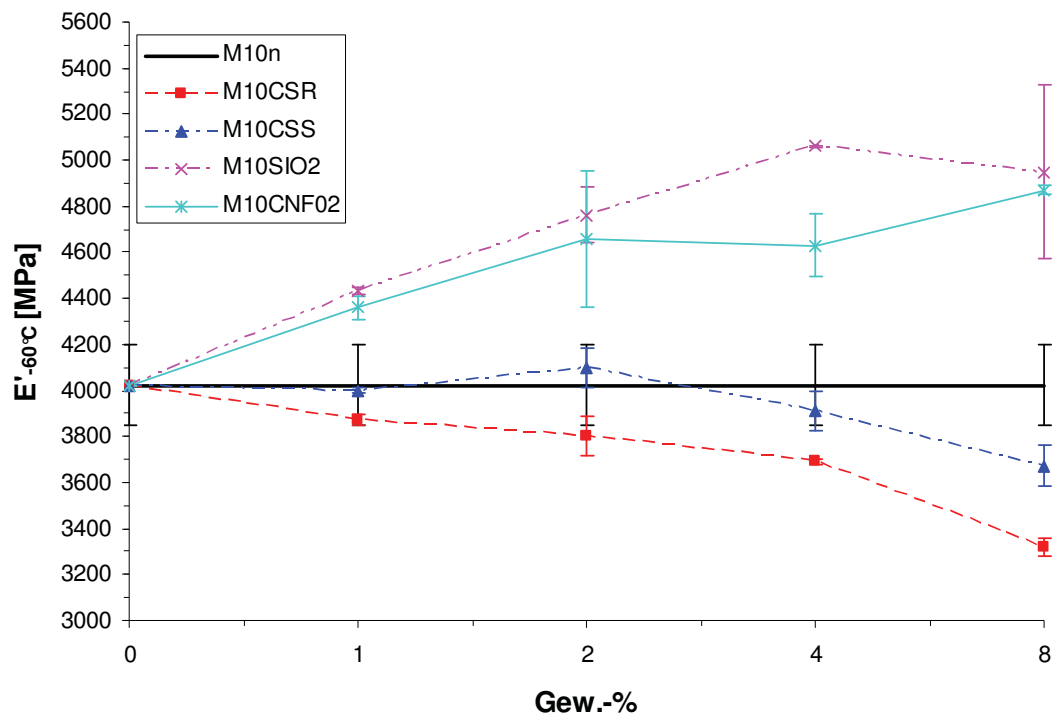


Abb. 4.12: Speichermodul ($E'_{23\text{ °C}}$) in Abhängigkeit des Nanopartikelgehalts für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SiO₂ und M10CNF0₂.

Die Betrachtung der Auswertungen des Speichermoduls ($E'_{23\text{ °C}}$) der CS-Harzformulierungen in Abb. 4.13 bringt zum Ausdruck, dass für M10CSR geringe

Partikelkonzentrationen < 4 Gew.-% keinen Abfall sondern sogar tendenziell eine Zunahme des E-Moduls hervorrufen. Die für M10CSS ermittelten Speichermodulwerte ($E'_{23^{\circ}\text{C}}$) in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration zeigt einen ähnlichen Verlauf wie jener der M10CSR-Harzformulierungen jedoch mit geringfügig höheren Modulwerten. Schon durch Zugabe von 1 Gew.-% an CSS-Nanopartikel ist ein Anstieg des Speichermoduls ($E'_{23^{\circ}\text{C}}$) von bis zu 7 % zu verzeichnen. Indessen ist für beide Weichpartikel ab einer Partikelkonzentration von 8 Gew.-% ein Speichermodulabfall festzustellen, der mit CSR-Nanopartikel um 10 % unterhalb des Referenzharzes fällt. Dieser negative Effekt ist die Konsequenz der flexiblen Elastomerkomponente, die mit steigendem Gewichtsanteil einen immer größer werdenden Einfluss auf das E-Modulniveau nimmt. Nachdem sich die Core-Shell-Partikel nur in der Kernkomponente unterscheiden ist davon auszugehen, dass jeweils die Kernkomponente der Core-Shell-Partikel für die Modulunterschiede verantwortlich ist.

Die oberflächenmodifizierten, hochmoduligen SIO₂-Kügelchen gewähren dem Verbund durchgehend hervorragende thermo-mechanische Eigenschaftskennwerte. Anhand der Gegenüberstellung des Speichermoduls ($E'_{23^{\circ}\text{C}}$) vs. Partikelkonzentration ist weiters herauszulesen, dass eine zunehmende SIO₂-Partikelkonzentration bis 8 Gew.-% ein beachtlicher Anstieg des dynamischen Moduls ($E'_{23^{\circ}\text{C}}$) von bis zu 20 % mit sich bringt. Es kann der Speichermodul bei Raumtemperatur ($E'_{23^{\circ}\text{C}}$) mit einem Füllstoffanteil von nur 1-Gew.% schon um beachtliche 12 % gesteigert werden.

Die mit Kohlenstofffasern gefüllten Epoxidharze (M10CNF02) weisen ebenfalls ein erwartetes, sehr gutes E-Modul-Niveau auf, das im Bereich der SIO₂-Harzformulierungen liegt und sich deutlich über denen der CS-Harzformulierungen befindet. Es kann auch hier, aufgrund des hohen E-Moduls der Faser, mit steigendem Füllstoffgehalt ein sukzessiver Modulanstieg ($E'_{23^{\circ}\text{C}}$) erreicht werden. Prozentuell ausgedrückt kann mit nur 8 Gew.-% ein Anstieg des dynamischen Speichermoduls von 32 % bewirkt werden.

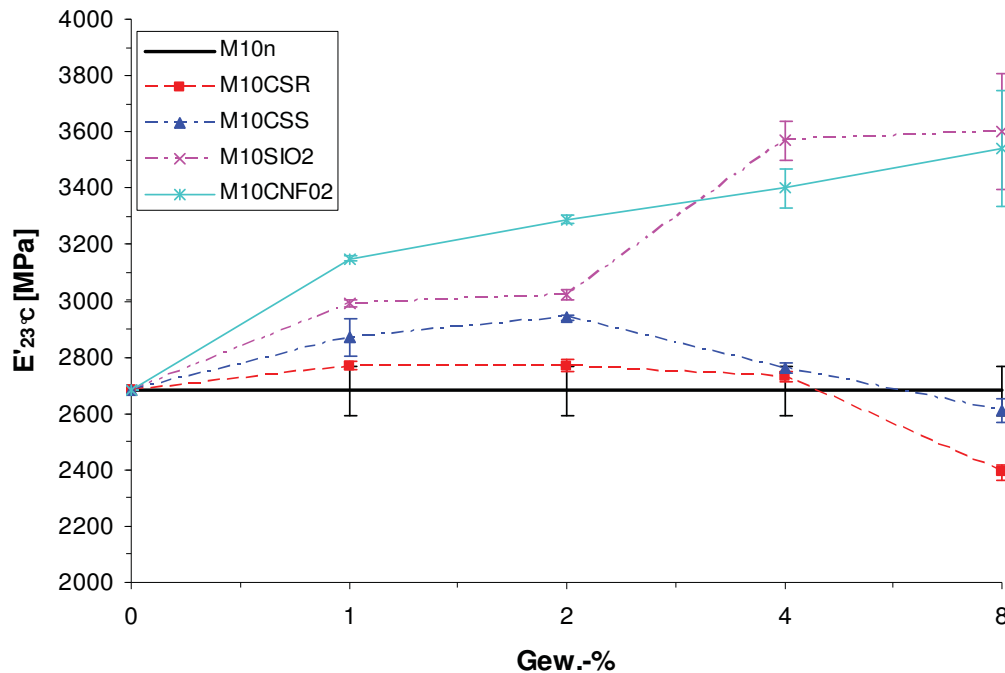


Abb. 4.13: Speichermodul ($E'_{23\text{ °C}}$) in Abhängigkeit des Nanopartikelgehalts für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02.

Für die Diskussion des thermischen Verhaltens der jeweiligen Harzformulierung, wurden in Abb. 4.14 die Kennwerte der Glasübergangstemperatur am Verlustfaktormaximum ($T_{g\text{ tan}\delta}$) vs. Partikelkonzentration aufgetragen. Dabei zeigen die weichpartikel-modifizierten Harze (M10CSR, M10CSS) einen ähnlichen Anstieg der Glasübergangstemperatur. Im Vergleich zum Referenzharz ist schon bei 1 Gew.-% ein nicht unwesentlicher Anstieg von $T_{g\text{ tan}\delta}$ um ca. 5 K feststellbar, der mit steigendem Gewichtsanteil für beide Partikeltypen annähernd konstant bleibt. Man kann daher beim Einsatz dieser beiden Partikeltypen (CSR, CSS), im Konzentrationsbereich von 1-8 Gew.-%, von einer weitestgehend konzentrations-unabhängigen Glasübergangstemperatur sprechen. Der Grund dieser T_g -Verschiebung wird in der Literatur auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Epoxidharzmatrix und den Partikeln zurückgeführt. Nachdem das 3-Phasensystem unterschiedliche Glasübergangstemperaturen aufweist, dehnen sich die Core-Shell-Partikel mehr aus als das Epoxidharz selbst und üben dadurch eine Druckkraft auf die Epoxidharzmatrix aus. Diese vermindern den Anstieg des freien Volumens des Epoxidharznetzwerks während des Aufheizvorganges und lassen dadurch den T_g ansteigen (King-Fu und

Yow-Der, 1998). Ebenso zeigen die hartpartikel-modifizierten Harze (M10SIO₂, M10CNF0₂) einen beachtlichen Anstieg der Glasübergangstemperatur, die wertemäßig über denen der CSR und CSS modifizierten Harzen liegt. Es kann im Bereich von 1-8 Gew.-% die Glasübergangstemperatur des Verbundes um durchschnittliche 9 K erhöht werden. Innerhalb dieses Konzentrationsbereiches ist kein weiterer signifikanter Anstieg der Glasübergangstemperatur festzustellen, sodass man von einem nahezu konzentrationsunabhängigen Anstieg der Glasübergangstemperatur ausgehen kann.

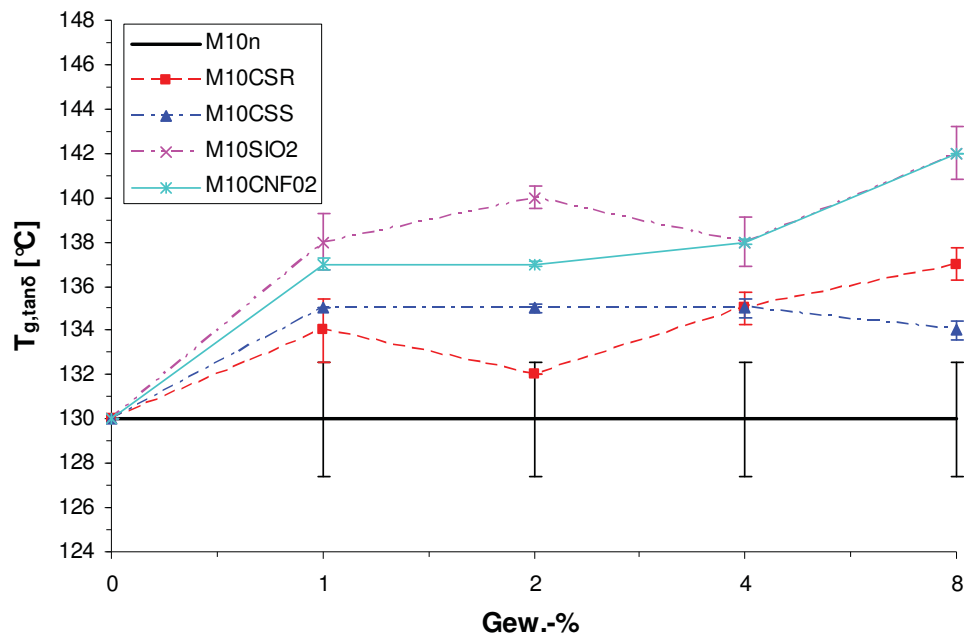


Abb. 4.14: $T_{g, \tan \delta}$ in Abhängigkeit des Nanopartikelgehalts für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO₂ und M10CNF0₂.

Generell kann gezeigt werden, dass ein Anstieg des E' -Moduls bei Raumtemperatur ($E'_{23 \text{ °C}}$), auch für die weichpartikel-modifizierten Harze M10CSR und M10CSS zumindest bis zu Partikelkonzentrationen von 4 Gew.-% möglich sind. Erwartungsgemäß zeigen die hartpartikel-modifizierten Harze M10SIO₂ und M10CNF0₂ den höchsten Modulanstieg ($E'_{-60 \text{ °C}}$, $E'_{23 \text{ °C}}$) über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich. In Bezug auf die Glasübergangstemperatur am Verlustfaktormaximum ($T_{g, \tan \delta}$) weisen die verschiedenen Nanopartikeltypen partikelspezifische Unterschiede auf. So zeigen die weichpartikel-modifizierten Harze die Tendenz einer geringfügigen Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Hingegen

ist der Anstieg der thermischen Einsatzgrenze für hartpartikel-modifizierte Harze wesentlich deutlicher ausgeprägt. M10CSR und M10CSS zeigen einen näherungsweise konzentrationsunabhängigen Anstieg. Im Vergleich dazu ist für M10SIO2 und M10CNF02 zumindest bis 4 Gew.-% von einem konzentrationsunabhängigen Anstieg auszugehen.

Alle Schlüsselkennwerte der thermo-mechanischen Analyse sind in Tabelle 4.3 zu finden. Die dazugehörigen repräsentativen DMA-Kurvenverläufe der jeweiligen Harzformulierung befindet sich im Anhang 7.3.

Tabelle 4.3: Thermo-mechanische Schlüsselkennwerte für den Werkstoff M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02 (Standardabweichung in Klammer).

| Werkstoffe | $E'_{-60\text{ °C}}$ [MPa] | $E'_{23\text{ °C}}$ [MPa] | $T_{g,onset}$ [°C] | $T_{g,tan\delta}$ [°C] |
|-------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| M10n | 4020 (175) | 2680 (90) | 119 (2,1) | 130 (2,6) |
| M10CSR-1 | 3870 (23) | 2770 (17) | 122 (0) | 134 (1,4) |
| M10CSR-2 | 3800 (87) | 2770 (19) | 121 (0,7) | 132 (0) |
| M10CSR-4 | 3690 (13) | 2730 (17) | 122 (0) | 135 (0,7) |
| M10CSR-8 | 3320 (40) | 2390 (25) | 123 (0,7) | 137 (0,7) |
| M10CSS-1 | 4000 (14) | 2870 (65) | 124 (0,3) | 135 (0) |
| M10CSS-2 | 4100 (87) | 2940 (10) | 123 (0,2) | 135 (0,2) |
| M10CSS-4 | 3910 (85) | 2760 (19) | 123 (0,1) | 135 (0,4) |
| M10CSS-8 | 3670 (89) | 2610 (40) | 122 (0,8) | 134 (0,4) |
| M10SIO2-1 | 4430 (17) | 2990 (11) | 125 (0,6) | 138 (1,3) |
| M10SIO2-2 | 4760 (120) | 3020 (18) | 126 (0,2) | 140 (0,5) |
| M10SIO2-4 | 5060 (2,0) | 3570 (70) | 123 (0,1) | 138 (1,1) |
| M10SIO2-8 | 4950 (377) | 3600 (205) | 128 (0,7) | 142 (1,2) |
| M10CNF02-1 | 4360 (50) | 3150 (71) | 125 (0,1) | 137 (0,3) |
| M10CNF02-2 | 4660 (295) | 3290 (69) | 126 (0) | 137 (0,1) |
| M10CNF02-4 | 4630 (134) | 3400 (90) | 126 (0,3) | 138 (0,1) |
| M10CNF02-8 | 4870 (21) | 3540 (28) | 132 (0) | 142 (0) |

4.5 Bruchmechanische Eigenschaften

Während der experimentellen Prüfung des Bruchverhaltens zeigten das unverstärkte und die verstärkten Epoxidharze bei Raumtemperatur einen durchwegs nahezu linearen Anstieg der Kraft-Verschiebungskurven bis zum Einsetzen des instabilen Risswachstums und Bruch des Prüfkörpers. In Anbetracht der Gegenüberstellung der Kraft-Verschiebungskurven für die verschiedenen Nanopartikeltypen sind in Abb. 4.15 a-d) partikelspezifische Unterschiede im Kraftanstieg (Steigung) und Kraft-Maximum zu erkennen.

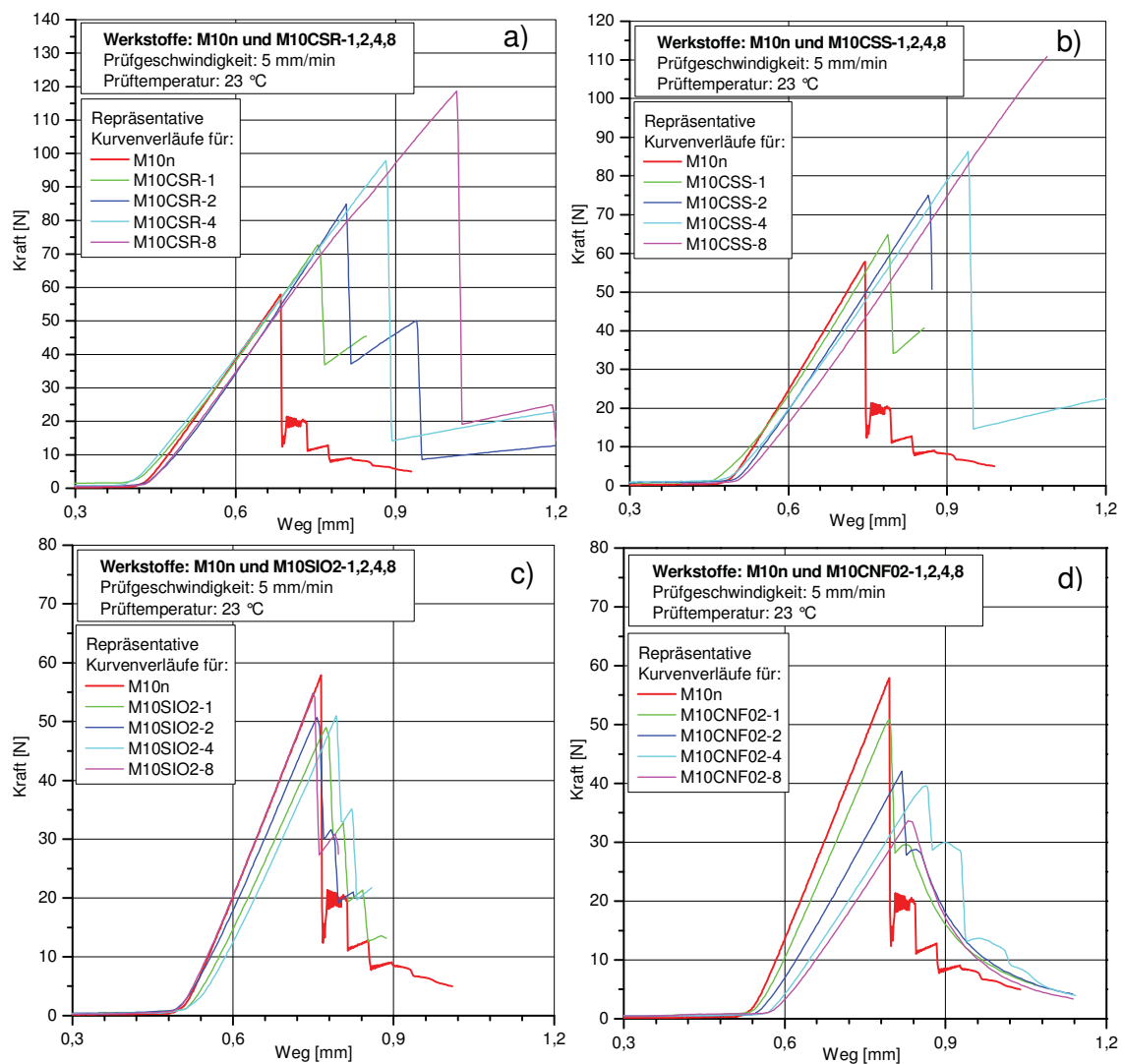


Abb. 4.15: Darstellung der Kraft-Verschiebungskurven für die Werkstoffe a) M10CSR-, b) M10CSS-, c) M10SIO2- und d) M10CNF02-1,2,4,8 im Vergleich zum Referenzharz (M10n).

Mit Hilfe von Nano-Weichpartikel (CSR, CSS) ist im Vergleich zum Referenzharz (M10n) mit steigender Konzentration durchwegs ein sukzessiver Anstieg der Maximalkraft zu verzeichnen (s. Abb. 4.15 a-b). Zusätzlich zeigt die CSS-Harzformulierung eine zumindest geringfügige Änderung der Steigung mit zunehmendem Gewichtsanteil der Nanopartikel (s. Abb. 4.15 b). Im Vergleich dazu zeigt das Referenzharz durch Zugabe von SIO₂-Hartpartikel bis 8 Gew.-% eine Abnahme der Maximalkräfte, wobei keine eindeutige Konzentrationsabhängigkeit feststellbar ist (s. Abb. 4.15 c). Durch die Zugabe von Nano-Kohlenstofffaser (CNF02) erfährt das Kraftmaximum des Referenzharzes schon mit 1 Gew.-% einen sichtbaren Abfall, der mit steigender Konzentration kontinuierlich abfällt (s. Abb. 4.15 c). Ferner kann in anbetracht der Kraft-Verformungskurven mit zunehmendem Gewichtanteil eine Abnahme des Steigungswinkels festgestellt werden.

Die Darstellung der Schlüsselkennwerte K_{IC} vs. Partikelkonzentration der M10CSR und M10CSS Harzformulierungen in Abb. 4.16, zeigen mit zunehmendem Partikelgehalt einen kongruenten Zähigkeitsanstieg. Dabei weisen die beiden Core-Shell modifizierten Harzformulierungen einen nahezu linearen Anstieg der K_{IC} -Werte auf. Es ist weiters zu sehen, dass für beide Partikeltypen mit nur 8 Gew.-% der kritische Spannungsintensitätsfaktor (K_{IC}) von $0,89 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ auf beachtliche $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ gesteigert werden kann. Prozentuell ausgedrückt handelt es sich hier um eine Erhöhung von über 70 %. Über derartige bruchmechanische Eigenschaftsverbesserungen, mit CS-Nanopartikel als Modifikator, wird auch vielfach in wissenschaftlichen Artikeln berichtet (Johnsen et al., 2006; Sue et al., 1994; King-Fu und Yow-Der, 1998; Ebenhoch, 2004; Gam et al., 2003). Dies findet in dieser Arbeit eine klare Übereinstimmung. Einen ähnlichen Anstieg lässt die Darstellung der Energiefreisetzungsrate (G_{IC}) vs. Partikelkonzentration in Abb. 4.17 erkennen. Dabei beinhaltet die Berechnung von G_{IC} nach Glg. 2.3 den Zugmodul (E_t) und die Querkontraktionszahl μ welche über die Zugprüfung mittels Ansetzextensometer gemessen wird.

Die experimentellen Ergebnisse mit sphärischen SIO₂-Nanopartikel als Modifikator zeigen keineswegs, die aus der Literatur postulierten, positiven Resultate. Im Gegenteil es, verringert sich der kritische Spannungsintensitätsfaktor (K_{IC}) schon um

mehr als 10 % bei Zugabe von 1 Gew.-% des Modifikators (s. Abb. 4.16). Bei Erhöhung der Partikelkonzentration bis hin zu 8 Gew.-% kann in keiner Weise eine Verbesserung der Risszähigkeit festgestellt werden. Die unmittelbar mit dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor (K_{IC}) einhergehende Energiefreisetzungsrate (G_{IC}) erfährt ebenfalls schon bei 1 Gew.-% eine Reduktion um 30 %, die mit steigender Partikelkonzentration nicht weiter abfällt (s. Abb. 4.17). Mit SIO₂-Nanopartikel wird in diversen Veröffentlichungen neben einer Modulerhöhung auch über eine sukzessive Steigerung der Harzzähigkeit berichtet (Zheng et al., 2003; Guo und Li, 2007; Blackman et al., 2007; Zhao und Lua, 2008). Es sind schon mit geringem SIO₂-Modifikatoranteil von 8 Gew.-% simultane Steigerungen des E-Moduls von 15 % und des kritischen Spannungsintensitätsfaktors (K_{IC}) bis zu 100 % erreicht worden (Johnsen et al., 2007). Eine mögliche Ursache des vorliegenden Zähigkeitsabfalls ist möglicherweise auf die agglomerierten SIO₂-Nanopartikel zurückzuführen, die mit Hilfe der REM-Untersuchung festgestellt und in Abschnitt 4.1 näher diskutiert wurden. In weiterer Folge könnten dadurch schlechte Partikel-Matrix-Anbindungen zu einem zusätzlichen Zähigkeitsabfall geführt haben.

Die Darstellung der bruchmechanischen Schlüsselkennwerte für CNF-Harzformulierungen zeigen im Verlauf und in der Höhe sehr starke Ähnlichkeiten mit den zuvor diskutierten SIO₂-Harzformulierungen. So ist auch hier mit einem geringen Kohlenstoffasergehalt von 1 Gew.-% eine Reduktion der Risszähigkeit (K_{IC}) von ca. 10 % zu beobachten (s. Abb. 4.16), die mit steigender Faserkonzentration keine weitere Änderung erfährt. Die mit dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor (K_{IC}) korrelierende kritische Energiefreisetzungsrate (G_{IC}) zeigt einen identischen Kurvenverlauf, die durch Zugabe von 1 Gew.-% des Modifikators ebenfalls um 30 % abfällt (s. Abb. 4.17). Anhand dieser Untersuchungen kann keine Verbesserung des kritischen Risszähigkeitsfaktors (K_{IC}) festgestellt werden. Der Grund für den Rückgang des kritischen Spannungsintensitätsfaktors (K_{IC}) und der kritischen Energiefreisetzungsrate (G_{IC}) kann unmittelbar mit den unmodifizierten Kohlenstofffasern (CNF02) in Verbindung gebracht werden. Mit funktionalisierten Kohlenstoff-Nanofasern als Modifikator wird in der Literatur über beachtliche Zähigkeitsverbesserungen berichtet (Miyagawa und Drzal, 2005a). Derartige Kohlenstofffasern besitzen die Fähigkeit Rissüberbrückungen (Bridging) zu schaffen

die unmittelbar zu einer Erhöhung der Risszähigkeit führen. Im Vorliegenden Fall scheint es nicht möglich zu sein eine starke Anbindung der Faser an die Matrix zu realisieren. Es können daher mit diesen Fasern (CNF02) nur sehr schwache Rissüberbrückungen geschaffen werden, sodass es überwiegend zum Herausziehen der Faser (Pull-Out) kommt. In Summe sind diese Deformationsmechanismen zu gering, um die Zähigkeit des Gesamtsystems zu erhöhen und bewirken wie im vorliegenden Fall sogar den gegenteiligen Effekt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die bruchmechanischen Eigenschaftskennwerte in dieser Arbeit partikelspezifische (Weichpartikel, Hartpartikel) Unterschiede aufweisen. So zeigt ein zunehmender Weichpartikelanteil (CSR, CSS) eine erwartungsgemäß signifikante Erhöhung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors (K_{Ic}) und der kritischen Energiefreisetzungsrates (G_{Ic}). Dem gegenüber steht für hartpartikel-modifizierte Harzformulierungen (SIO2, CNF02) durchwegs ein konzentrationsunabhängiger Abfall der bruchmechanischen Kennwerte K_{Ic} und G_{Ic} für alle untersuchten Partikelkonzentrationen.

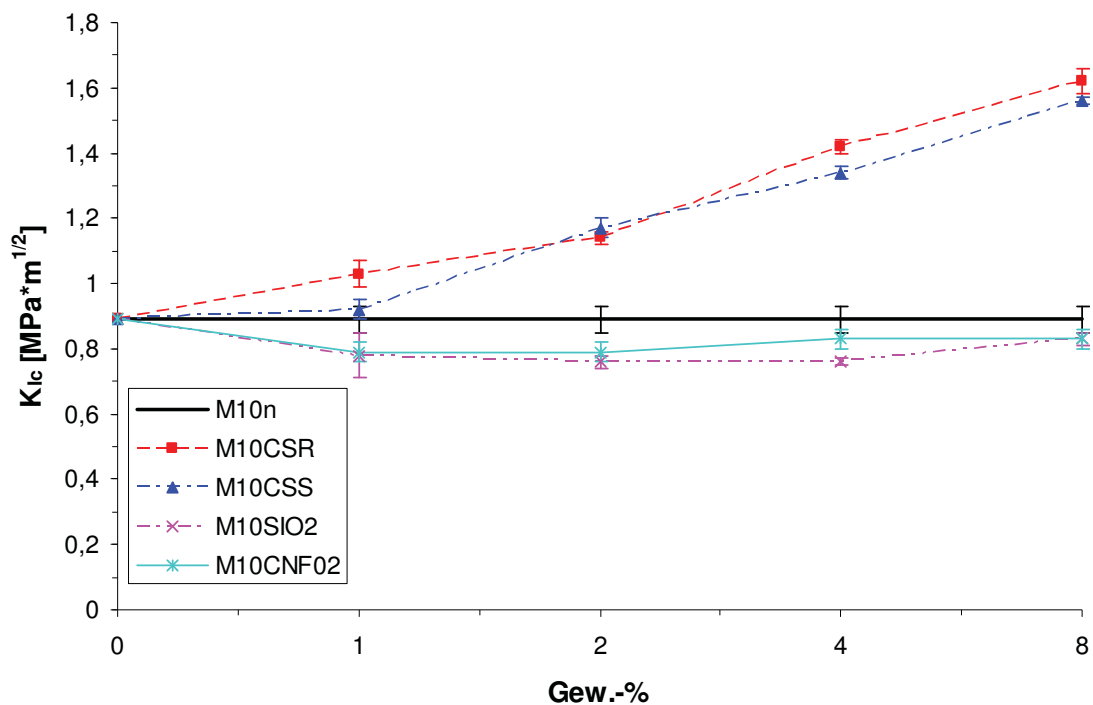


Abb. 4.16: Spannungsintensitätsfaktor (K_{Ic}) in Abhängigkeit des Nanopartikelgehalts für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02.

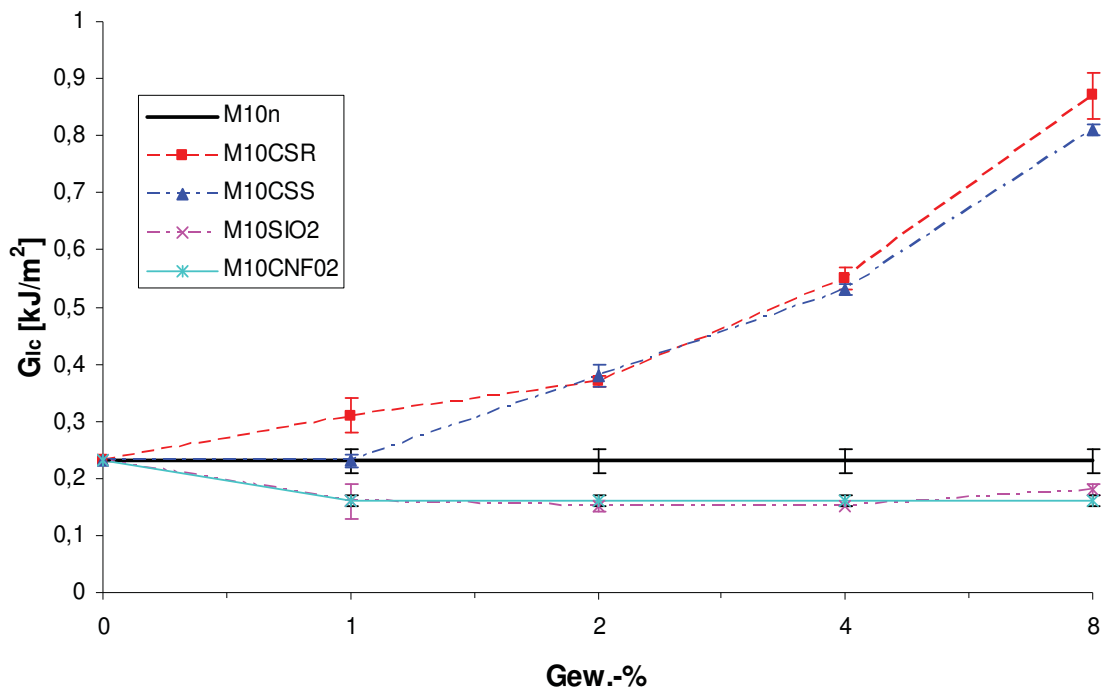


Abb. 4.17: Energiefreisetzungsrate (G_{Ic}) in Abhängigkeit vom Nanopartikelgehalts für die Materialien M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2, M10CNF02.

Tabelle 4.4 zeigt eine zusammenfassende Darstellung der bruchmechanischen Schlüsselkennwerte K_{Ic} und G_{Ic} des geprüften Referenzharzes und der geprüften Harzformulierungen.

Tabelle 4.4: Bruchmechanischen Schlüsselkennwerte für den Werkstoff M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02 (Standardabweichung in Klammer).

| Material | K_{Ic} [MPa·m ^{1/2}] | G_{Ic} [kJ/m ²] |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| M10n | 0,89 (0,04) | 0,23 (0,02) |
| M10CSR-1 | 1,03 (0,04) | 0,31 (0,03) |
| M10CSR-2 | 1,14 (0,02) | 0,37 (0,01) |
| M10CSR-4 | 1,42 (0,02) | 0,55 (0,02) |
| M10CSR-8 | 1,62 (0,04) | 0,87 (0,04) |
| M10CSS-1 | 0,92 (0,03) | 0,23 (0,01) |
| M10CSS-2 | 1,17 (0,03) | 0,38 (0,02) |
| M10CSS-4 | 1,34 (0,02) | 0,53 (0,01) |
| M10CSS-8 | 1,56 (0,01) | 0,81 (0,01) |
| M10SIO2-1 | 0,78 (0,07) | 0,16 (0,03) |
| M10SIO2-2 | 0,76 (0,02) | 0,15 (0,01) |
| M10SIO2-4 | 0,76 (0,01) | 0,15 (0,01) |
| M10SIO2-8 | 0,83 (0,02) | 0,18 (0,01) |
| M10CNF02-1 | 0,79 (0,03) | 0,16 (0,01) |
| M10CNF02-2 | 0,79 (0,03) | 0,16 (0,01) |
| M10CNF02-4 | 0,83 (0,03) | 0,16 (0,01) |
| M10CNF02-8 | 0,83 (0,03) | 0,16 (0,01) |

4.6 Eigenschaftsmodifizierung durch Nanopartikelverstärkung

Für den praktischen Anwendungsfall von Epoxidharzen für Faserverbundanwendungen ist u. a. sowohl eine hohe Bauteilsteifigkeit als auch ein ausreichendes Zähigkeitsverhalten für die erforderliche Schadenstoleranz erforderlich. Für eine diesbezügliche übersichtliche Ergebnisdarstellung der untersuchten nanopartikelverstärkten Harzformulierungen wurden jeweils die Risszähigkeiten (K_{Ic}) über den E-Modulwerten (E') aufgetragen, wobei letztere als Speichermodulwerte aus den DMA-Experimenten stammen. In den folgenden Diagrammen für die untersuchten Nanopartikeltypen CSR (s. Abb. 4.18), CSS (s. Abb. 4.19), SIO2 (s. Abb. 4.20) und CNF02 (s. Abb. 4.21) sind zusätzlich die grundlegenden Verstärkungseffekte der konventionellen Hartpartikelverstärkung im Mikrobereich, der konventionellen Weichpartikelverstärkung im Mikrobereich sowie der erwarteten Nanopartikel-

verstärkung verdeutlicht. Während die konventionellen Verstärkungstypen jeweils nur eine einseitige Eigenschaftsverbesserung zulassen, sollte mittels Nanopartikelverstärkung ein kombinierter Verbesserungseffekt zu erzielen sein.

Die vorliegenden nanoskaligen Core-Shell-Partikel sind Nanofüllstoffe mit denen es laut Literatur möglich ist zumindest tendenziell kombiniert Eigenschaften wie E'-Modul und Risszähigkeit zu erhöhen. Aus der Darstellung der Schlüsselkennwerte mit Core-Shell-Rubber modifizierten Epoxidharzen in Abb. 4.18 ist zu entnehmen, dass durch Zugabe des Modifikators ≤ 4 Gew.-%, der kritische Risszähigkeitsfaktor des Verbundes sich um bis zu 60 % verbessern lässt, mit einer zwar geringfügigen aber dennoch merklichen Verbesserung des E-Modulniveaus um 3,4 %. Für höhere Gewichtsanteile sind nur mehr einseitige Verbesserungen feststellbar, so dass für diesen kommerziell verfügbaren Core-Shell-Rubber Nanopartikel, simultane Eigenschaftsverbesserungen nur in einem Konzentrationsbereich von 1-4 Gew.-% effizient ausgenutzt werden können.

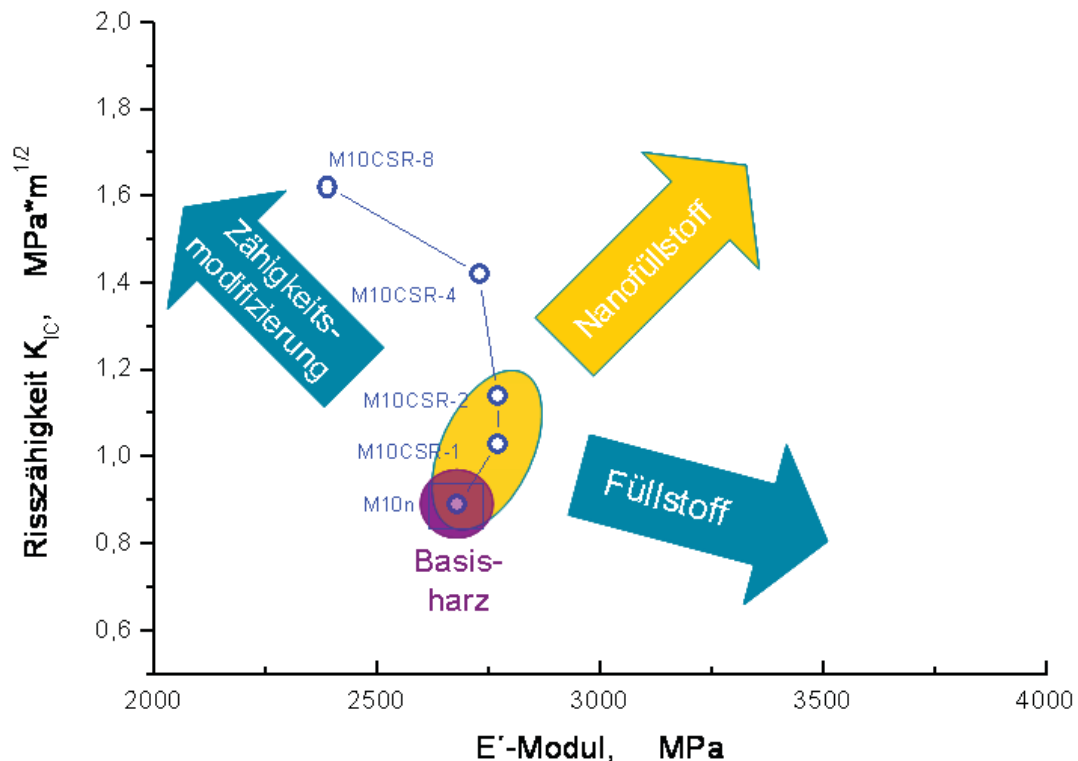


Abb. 4.18: Darstellung der Schlüsselkennwerte K_{Ic} vs. E'-Modul für M10CSR-1, 2, 4, 8 sowie für das Referenzharz M10n.

Im Vergleich dazu zeigen kommerzielle Core-Shell-Silicon Nanopartikel als Modifikator eine eindeutigere Modulerhöhung mit ebenfalls exzellenten Zähigkeitsverbesserungen. Diese kommerziell verfügbaren Core-Shell-Silicon Nanopartikel zeigen mit niedrigen Konzentrationen < 4 Gew.-% zumindest einen tendenziellen Nanofüllstoffeffekt und somit in diesem Konzentrationsbereich simultane Eigenschaftsverbesserungen. Genauer gesagt kann der E'-Modul um bis zu 9,7 % erhöht und gleichzeitig eine Verbesserung des kritischen Risszähigkeitsfaktors um 50 % erreicht werden. Hingegen lässt sich für höhere Gewichtsanteile nur mehr die Eigenschaft der Zähigkeit sukzessive verbessern, sodass hier die zähigkeitsmodifizierenden Effekte überwiegen und somit der Füllstoff die Tendenz eines konventionellen Zähigkeitsmodifikators annimmt.

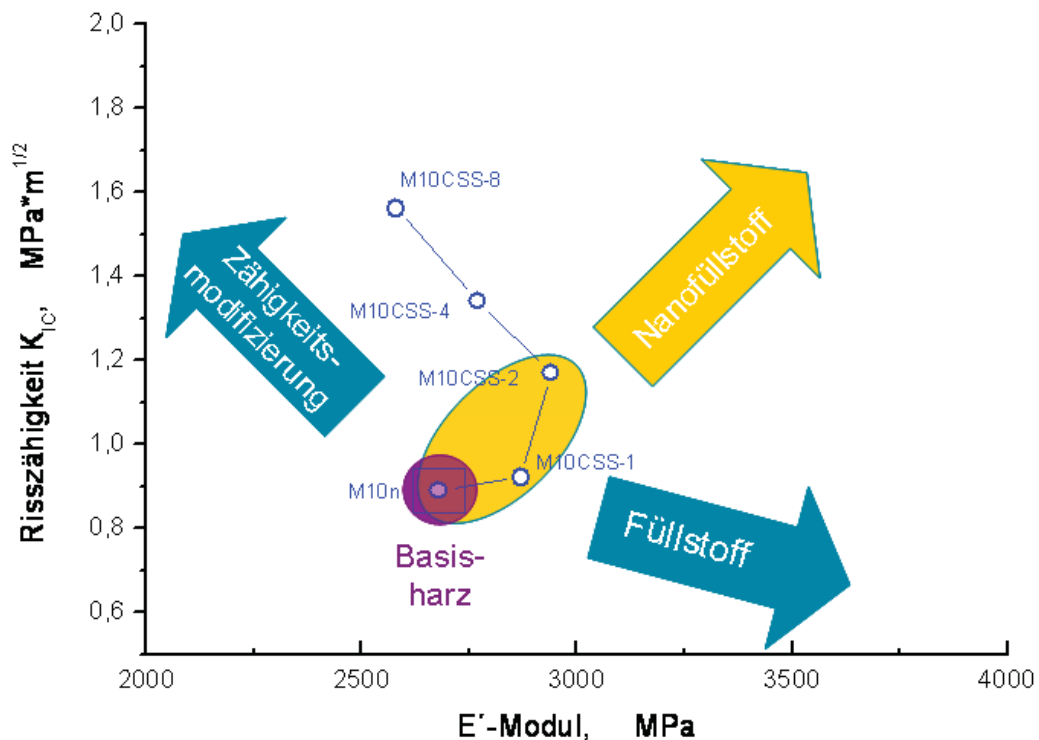


Abb. 4.19: Darstellung der Schlüsselkennwerte K_{Ic} vs. E'-Modul für M10CSS-1, 2, 4, 8 sowie für das Referenzharz M10n.

Über SIO₂-Nanopartikel wird berichtet, dass mit ausreichend guter Dispergierung des Nanofüllstoffes in der umhüllenden Umgebungsschicht ein signifikanter Zähigkeitsanstieg erreicht wird, der von einem Modulanstieg begleitet wird (Johnsen et al., 2006). In der gegenwärtigen Arbeit sind mit den kommerziell verfügbaren

SIO₂-Nanopartikeln nur einseitige Eigenschaftsverbesserungen auf Seiten des E'-Moduls bis 34 % erreicht worden dem ein Zähigkeitsabfall von 12 % entgegen steht. Das Verhalten dieses Nanofüllstoffes zeigt keinerlei Unterschiede zu herkömmlichen Hartpartikeleffekten. Eine mögliche Ursache dafür könnten die Agglomeratbildungen in der Matrix sein, die zuvor bei der Untersuchung der Verteilungsqualität festgestellt worden sind. Sehr kleine Hartpartikel ($D_m < 0,2 \mu\text{m}$) beeinflussen das Zähigkeitsverhalten wesentlich stärker als große Partikel ($D_m > 50 \mu\text{m}$) (Ellis, 1993) wobei oftmals in der Auswertung der Literatur zum Einfluss der Partikelgröße auf das Zähigkeitsverhalten keine Angaben zum Füllstoffgehalt gemacht werden. In weiterer Folge ist durch Agglomerationen eine reduzierte Partikel-Matrix-Anbindung denkbar, die die Entfaltung der simultanen Eigenschaften zusätzlich dämpfen bzw. sogar verschlechtern.

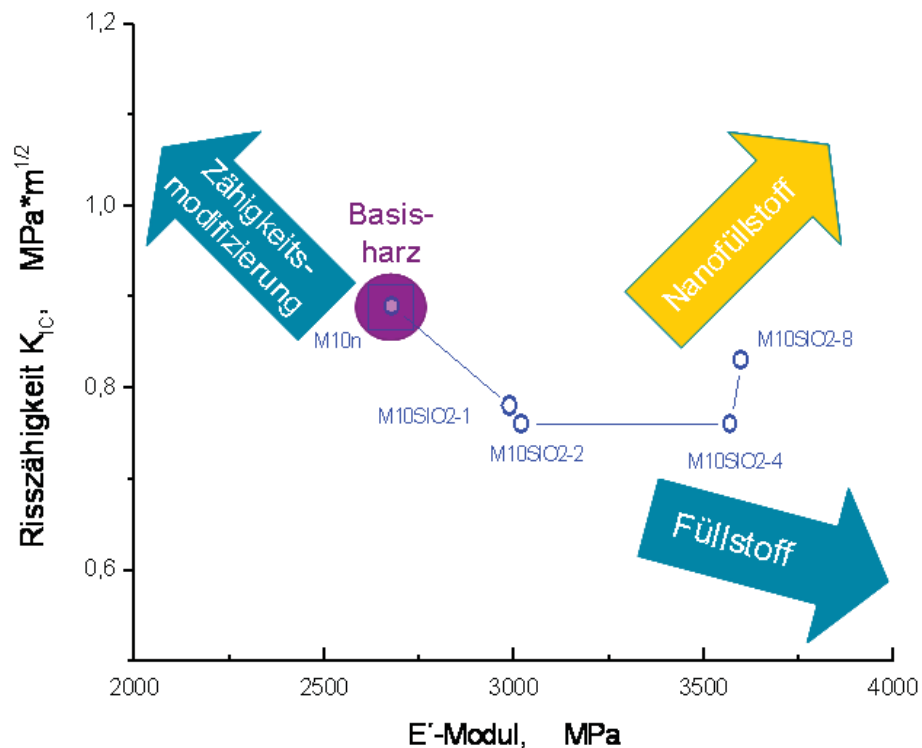


Abb. 4.20: Darstellung der Schlüsselkennwerte K_{IC} vs. E'-Modul für M10SIO2-1, 2, 4, 8 sowie für das Referenzharz M10n.

Auch die CNF verstärkten Epoxidharze zeigen keine simultanen Eigenschaftsverbesserungen wie sie in Publikationen oftmals postuliert werden (Thostenson et al., 2005; Liu und Wagner, 2005; Hussain et al., 2006). Vielmehr deuten die thermo-mechanischen und bruchmechanischen Schlüsselkennwerte dieser kommerziell

verfügbaren Kohlenstoff-Nanofasern auf Hartpartikeleffekte hin. Ähnlich wie die SIO₂-Harzformulierungen erfahren auch die CNF-Harzformulierungen im Konzentrationsbereich von 1-8 Gew.% eine Erhöhung des E-Moduls von mehr als 30 %, die von einem Zähigkeitsabfall im Bereich von 10 % begleitet werden. Der Anstieg des E'-Moduls ist auf den hohen E-Modul der Kohlenstofffaser zurückzuführen. Ein Grund für den Rückgang von K_{IC} ist möglicherweise die Ursache der unmodifizierten Kohlenstofffaser. Es sind bei den CNF-Harzformulierungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops vermehrt sogenannten Pull-Outs festgestellt worden, die ein Indiz für eine schlechte Faser-Matrix-Anbindung sind (Miyagawa und Drzal, 2005a). In weiter Folge ist denkbar, dass durch die schwache Grenzflächenhaftung der Faser das Wachstum der Rissfront nicht behindert werden kann. Ein Abfall des kritischen Risszähigkeitsfaktors (K_{IC}) ist die Folge.

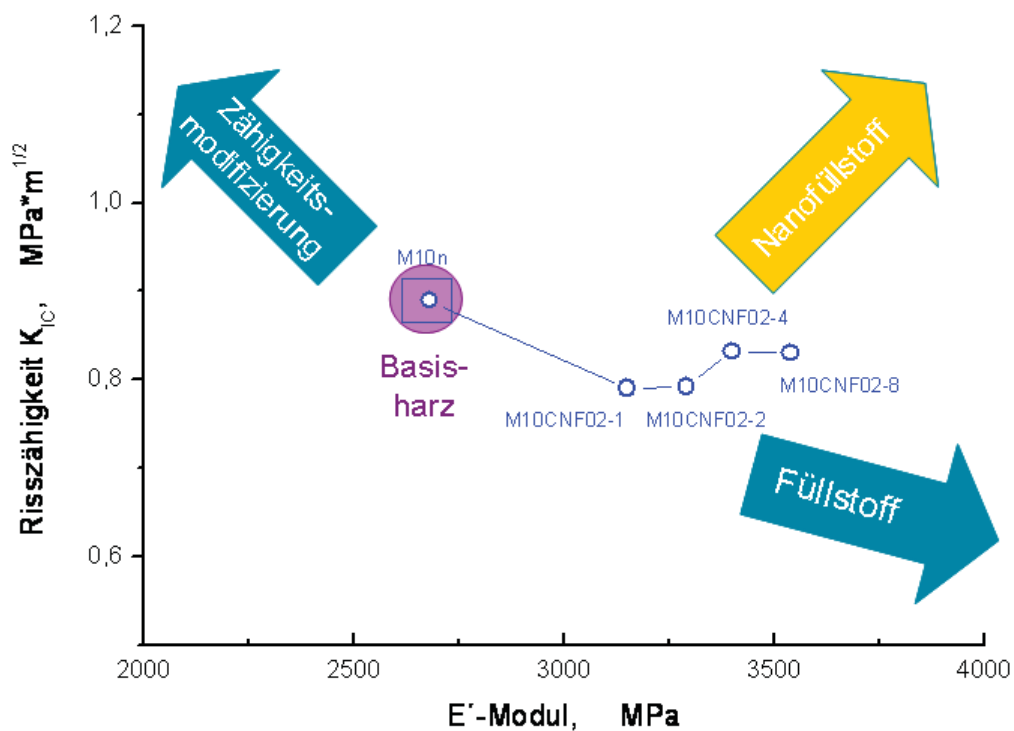


Abb. 4.21: Darstellung der Schlüsselkennwerte K_{IC} vs. E'-Modul für M10CNF02-1, 2, 4, 8 sowie für das Referenzharz M10n.

Hinsichtlich der vorangegangenen Diskussion der Schlüsseleigenschaften K_{IC} und E'-Modul ist generell zu erkennen, dass Nano-Weichpartikel (CSR, CSS) zumindest im niedrigen Konzentrationsbereich tendenzielle Nanofüllstoffeffekte zeigen.

Hingegen weisen die Nano-Hartpartikel (SIO₂, CNF02) auf einen gewöhnlichen Hartpartikel-Füllstoff im Mikrometerbereich hin. Für eine weitere Verbesserung des Nanoeffekts wäre es wichtig das Augenmerk besonders auf die Partikelgröße zu legen. Beispielsweise liegt der Durchmesserbereich der sphärischen CSR- und CSS-Nanopartikel bei optimaler Dispersion in einem Größenordnungsbereich von 100 nm bis 150 nm und die verwendeten fasrigen Nanopartikel (CNF02) in einem Durchmesserbereich > 100 nm, somit genau gesehen im oberen Grenzbereich eines so genannten Nanofüllstoffs. Alle aus der Literatur postulierten Ergebnisse mit Nanopartikel zeigten Eigenschaftsverbesserungen innerhalb der 100 nm Grenze. Ebenso wäre vermutlich für eine weitere Verbesserung des Nanoeffekts der SIO₂- CNF02-Partikeltypen eine entsprechende Oberflächenfunktionalisierung essentiell. Speziell bei der CNF02-Harzformulierung wurden vermehrt Pull-Outs gefunden, die auf eine schlechte Faser-Matrix-Anbindung schließen lassen. Mit Hilfe von funktionalisierten Oberflächen könnte es möglich sein eine optimale Faser-Matrix-Anbindung zu schaffen. Weiters kommt es aufgrund der großen spezifischen Oberfläche bei Partikeln im Nanometerbereich zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und daraus folgend zu vermehrter Agglomeratbildung, die ebenso durch Oberflächenfunktionalisierungen reduziert werden können. Um dennoch restliche Nanopartikel-Agglomerate restlos aufzubrechen ist es wichtig eine entsprechende Dispergiermethodik auszuwählen.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

Das Ziel dieser Arbeit war die thermo-mechanische und bruchmechanische Charakterisierung nanopartikelverstärkter Epoxidharze, um deren Potential für eine gleichzeitige Verbesserung maßgeblicher Werkstoffeigenschaften („Schlüsseleigenschaften“) wie E-Modul, Glasübergangstemperatur und Zähigkeitsverhalten zu untersuchen. Dazu wurden vier kommerziell verfügbare Nanopartikeltypen (Core-Shell-Rubber (CSR), Core-Shell-Silicon (CSS), Siliziumdioxid (SiO₂), Kohlenstofffasern (CNF02) in den Konzentrationen 1, 2, 4 und 8 Gew.% in ein Epoxidharz der Firma ISOVOLTA AG (Werndorf, A) eindispersiert. Die gelieferten Vorformulierungen wurden am IWPK mit Hilfe eines Dissolvers mit Härter und Beschleuniger endvermischt und im Wärmeschrank zu Harzplatten ausgehärtet, aus denen die Prüfkörper für die mechanischen und bruchmechanischen Untersuchungen entnommen wurden. Folgende Untersuchungsmethoden wurden für die Bestimmung der „Schlüsseleigenschaften“ verwendet:

- Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) zur Bestimmung temperaturabhängiger E'-Modulwerte ($E'(T)$) sowie der Glasübergangstemperaturen (T_g)
- Monotone bruchmechanische Untersuchungen zur Bestimmung der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren (K_{IC}) und der kritischen Energiefreisetzungsraten (G_{IC})

Ergänzend dazu wurden physikalische und mechanische Basisuntersuchungen zur Charakterisierung der Verteilungsqualität der Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix (SAXS, REM), zur Bestimmung des Aushärtegrades der Harzformulierungen (DSC) sowie zur Bestimmung der Zugeigenschaften (monotone Standard-Zugversuche) durchgeführt. Die Verteilungsqualität der Harzformulierungen deuteten nur bei den mit Siliziumdioxid verstärkten Harzformulierungen auf teilweise Agglomerationen hin, die durch den Rühr- und Mischvorgang nicht gänzlich aufgebrochen werden konnten. Alle übrigen Harzformulierungen weisen eine ausreichende Verteilungsqualität der Partikel ohne merkliche Agglomeratbildung auf. Speziell die mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) untersuchten Core-Shell-Rubber gefüllten Epoxidharze zeigten für verschiedene Konzentrationen eine gleiche Verteilungsstruktur, wodurch Strukturveränderungen durch den Mischvorgang, unterschiedliche Partikel-

konzentrationen und Aushärtungsvorgang ausgeschlossen werden konnten. Für den Aushärtezustand der Harzplatten wurde für alle Harzformulierungen ein zumindest nahezu vollständig ausgehärteter Zustand festgestellt.

Bei der Bestimmung der Schlüsseleigenschaften zeigten die Harzformulierungen deutlich partikelspezifische Eigenschaftsunterschiede auf. So zeigten die sphärischen Core-Shell-Nanopartikeltypen bis zu Konzentrationen von 4 Gew.-% eine simultane Steigerung sowohl der E' -Modulwerte als auch der Risszähigkeiten K_{IC} bei einem näherungsweise konzentrationsunabhängigen Anstieg von T_g um ca. 5 K. Genauer gesagt beträgt der E' -Modulanstieg 1,9 bis 3,4 % (M10CSR-2, -4) bzw. 3,4 bis 9,7 % (M10CSS-2, -4). Im Falle der Risszähigkeit kann mit Hilfe der Core-Shell-Nanopartikel ein K_{IC} -Anstieg von 30 bis 60 % (M10CSR-2, 4) bzw. von 30 bis 50 % (M10CSS-2, 4) erreicht werden.

Mit den Hartpartikeln (SiO_2 , CNF02) konnte zwar ein sukzessiver Anstieg der E' -Modulwerte erreicht werden jedoch mit einem einhergehendem Zähigkeitsabfall bei einem näherungsweise konzentrationsunabhängigen Anstieg von T_g um durchschnittliche 9 K. Prozentuell ausgedrückt erfährt die Harzformulierung (M10 SiO_2 -1,-8) eine E-Modulerhöhung von etwa 12 bis 30 % Hingegen weist die Risszähigkeit K_{IC} einen Abfall von 6,7 % bis 12 % (M10 SiO_2 -1,-8) auf. Damit konnte keine gleichzeitige Verbesserung von E-Modul und Risszähigkeit erreicht werden, wodurch die Charakteristik eines konventionellen Füllstoffes überwiegt. Auch für Kohlenstoff-Nanofaser verstärkte Epoxidharze sind keinerlei Tendenzen eines Nanofüllstoffeffektes zu erkennen. Dementsprechend konnten die Eigenschaftsverbesserungen wiederum nur einseitig realisiert werden. In Zahlen ausgedrückt ist eine sukzessive E-Modulerhöhung von 17 % bis 32 % (M10CNF02-1,-8) erzielt worden. Demgegenüber stand zugleich eine Minderung der Risszähigkeit K_{IC} von 6 % bis 11 % (M10CNF02-1,-8).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es mit den kommerziellen Nano-Weichpartikel (CSR, CSS) zumindest mit geringem Gewichtsanteil bis 4 Gew.-%, simultane Eigenschaftsverbesserungen von E-Modul (E') und Risszähigkeit (K_{IC}) erzielt werden können. Hingegen konnten mit Nano-Hartpartikel (SiO_2 , CNF02) die Eigenschaften nur auf Seiten des E-Moduls erhöht werden, so dass mit diesen Füllstoffen die Effekte eines konventionellen Füllstoffes überwiegen.

6 Literatur

Alexandre, M., Dubois, P. (2000). *Materials Science and Engineering* **28**, 1.

Balakrishnan, S., Start, P.R., Raghavan, D., Hudson, S.D. (2005). *Polymer* **46**, 11255.

Becker, O., Varley, R., Simon, G. (2002). *Polymer* **43**, 4365.

Blackman, B., Kinloch, A., Sohn Lee, J., Taylor, A., Agarwal, R., Schueneman G. (2007). *Journal of Material Science* **42**, 7049-7051.

Broek, D. (1986). „Elementary Engineering Fracture Mechanics“, 4th edition, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague.

Bottino, F. A., Fabbri, E., Fragalà, I. L., Malandrino, G., Orestano, A., Pilati, F., Pollicino, A. (2003). *Macromolecular Rapid Communications* **24**, 1079

Bozkurt, E., Kaya, E., Tanoglu, M. (2007). *Composites Science and Technology* **67**, 3394.

Cantwell W.J, Smith, J.W., Kausch H.H. (1990). *Journal of Materials Science* **25**, 633.

Delmonte, J., May, C.A., Hoggat, J.T. (1988). In “Epoxy Resins”, (May, C.A., Editor) Second Edition, pp. 885-928, Marcel Dekker Inc., New York.

Dominghaus, H. (1998). “Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, Springer, Berlin, D.

Ebeling, F. W., Schirber, H., Huberth, H., Schlör, N. (1988). “Kunststoffkunde“, Vogel, Würzburg, D.

Ebenhoch, J. (2004). *Kunststoffe* **12**, Carl Hanser Verlag, München, 3.

Ehrenstein, G.W. , Bittmann, E. (1997). „Duroplaste“, Carl Hanser Verlag, München Wien.

Ehrenstein, G.W. , Riedel, G. Trawiel, P., (1998). „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“, Carl Hanser Verlag, München Wien.

Ehrenstein, G.W. (1999). „Polymer-Werkstoffe“, Carl Hanser Verlag, München Wien.

Electrovac (2007). „Nanofibers ENF“, Firmenliteratur.

Ellis, B. (1993). Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Chapman & Hall, London.

Flegler, S. L., Heckman, J. W., Klomparens, K. L. (1995). „Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen“, 8. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag.

Fröhlich, J., Kautz, H., Thomann, R., Frey, H., Mülhaupt, R. (2004). Polymer **45**, 2155.

Gam, K.T., Miyamoto, M., Nishimura, R., Sue, H.-J. (2003). Polymer Engineering and Science **43**. No. 10, 1635-1645.

Gojny, F.H., Schulte K. (2004). Composites Science and Technology **64**, 2303.

Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Köpke, U., Fiedler, B., Schulte, K. (2004). Composites Science and Technology **64**, 2364.

Grellmann, W., Seidler, S., Bierögel, C., Straube E. (16.-17.Okt. 1990), Tagungsband „Verstärkte Plaste'90“, 2.8/1-2.8/13, Dresden, Deutschland.

Grellmann, W. (1992). „Handbuch der Kunststoffprüfung“ Carl Hanser Verlag München Wien.

Grellmann, W., Seidler, S. (2001). “Deformation and Fracture Behaviour of Polymers”, Springer Berlin Heidelberg, Seite 384.

Grellmann, W., Seidler, S. (2007). „Polymer Testing“, Hanser, München.

Grillet, A.C., Galy, J. Gérard, J.F., Pascault J.P. (1991). Polymer **32**, Issue 10, 1885-1891.

Guo, Y., Li, Y. (2007). *Materials Science and Engineering* **458**, 330-335.

Harris, P.J.F. (1999). „Carbon Nanotubes and Related Structures“, Cambridge University Press, Cambridge.

Hertzberg, R.W. (1995). “Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials”, 4th edition, John Wiley&Sons, N.Y.

Höffin, F. (1995). Bruchmechanische Untersuchungen zur Wirkungsweise von Oligo- und Polyetherestern mit Poly(oxytetramethylen)-Segmenten als Zähmodifikatoren von anhydridgehärteten Epoxidharzen, Dissertation, Universität Freiburg (Br.), Deutschland.

Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E., (2006). *Journal of Composite Materials* **40**, 1511.

Iijima, S. (1991), “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354**, S.56.

Johnsen, B. B., Kinloch, A.J., Mohammed, R.D., Taylor, A.C., Sprenger, S. (2007). *Polymer* **48**, 530-541.

Kaiser, J. (1987) *Kunststoffe* **77**, 45.

King-Fu, L., Yow-Der S. (1998). *Journal of Applied Polymer Science* **70**, 2313-2322.

Kinloch, A.J., Mohammed, R.D., Taylor, A.C., Eger, C., Sprenger, S., Egan, D. (2005). *Journal of Materials Science* **40**, Nr. 18.

Kornmann, X., Lindberg, H., Berglund, L.A. (2001a). *Polymer* **42**, 1303.

Kornmann, X., Berglund, L.A., Thomann, R., Mulhaupt, R., Finter, J. (2002). *Polymer Engineering and Science* **42**, 1815.

Kornmann, X., Rees, M., Thomann, Y., Necola, A., Barbezat, M., Thomann, R. (2005). *Composites Science and Technology* **65**, 2259.

Kraus, P., Wilke, W., Zhuk, A., Luzinov, I., Minko, S., Voronov, A. (1997). *Journal of Materials Science* **33**, 4397.

Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S., Curl, R., Smalley, R. (1985), "Buckminsterfullerene", *Nature* **318**, S.162.

Landes, J.D., Heerens, J., Schwalbe, K.H., Petrovski, B. (1993). *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* **16**, 1135.

Lang, R. W., Stutz, H., Heym, M., Nissen, D. (1986). "Polymere Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe", BASF AG, Ludwigshafen, D.

Lang, R. W., Tesch, H., Schornick, G. H. (1987a). "125°C-curable epoxies – a systematic approach to new resin formulations for composites", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, NL.

Lang, R. W., Tesch, H., Schornick, G. (1987b). "Looking Ahead for Materials and Processes" (Ed.: de Bossu, J., Briens, G., Lissac, P.), Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 109-121.

Lang, R. W., Tesch, H., Herrmann, G. H. (1988). "New Generation Materials and Processes" (Ed.: Saporiti, F., Merati, W., Peroni, L.), Grafiche F.B.M., Mailand, 371-384.

Lang, R. W., Herrmann, G. (1990). "Material Development and Second Source Qualification of Carbon Fiber/Epoxy Prepregs for Primary and Secondary Airbus Structures", 35th International SAMPE Symposium, 2245-2259.

Lang, R. W., Tesch, H., Robert, A., Neu, A. (1990). "Plastic-Metals-Ceramics" (Ed.: Hornfeld, H. L.) SAMPE European Chapter, Switzerland, 111-125.

Lang, R. W. (2001). "Physik und Werkstoffkunde der Kunststoffe", Vorlesungsskriptum, Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Lang, R. W. (2002). "Bruchmechanik", Vorlesungsskriptum, Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Langat, J., Bellayer, S., Hudrlik, P., Hudrlik, A., Maupin, P. H., Gilman, J. W., Raghavan S. und D. (2006). *Polymer* **47**, 6698.

Langer, B. (1998), „Bruchmechanische Bewertung von PA-Werkstoffen“, Logos Verlag, Berlin.

Lau, K.-T., Hui, D. (2002a). *Composites: Part B* **33**, 263.

Lau, K.-T., Hui, D. (2002b). *Letters to the editor / Carbon* **40**, 1597.

Lee, J., Yee, A.F. (2001). *Journal of Materials Science* **42**, 577-597.

Lin, K.F., Shieh, Y.D. (1998). *Journal of Applied Polymer Science* **70**, 2313-2322.

Liu, Y., Zhang, X., Wei, G., Gao, J., Huang, F., Zhang, M., Guo, M., Qiao, J. (2002). *Chinese Journal of Polymer Science* **2**, Vol. 20, 93-98.

Luo, J.-J., Daniel, I.M. (2003). *Composites Science and Technology* **63**, 1607.

Mapleston, P. (2007). *Plastics Engineering*, **63/5**, 21.

Menges G. (1989). „Werkstoffkunde Kunststoffe“, Carl Hanser Verlag, München Wien.

Miyagawa, H., Drzal, L.T. (2005a). *Composites: Part A* **36**, 1440.

Moloney, A.C, Kausch, H.H., Stieger, H.R. (1983). *Journal of Materials Science* **18**, 208.

Monner, H.P., Mühle, S., Wierach, P., Riemenschneider, J. (2003). „Adaptronic Congress“, 01 - 03 April.

Oberbach, K. (2001). „Saechtling, Kunststoff Taschenbuch“, Hanser Verlag.

Pandey, J.K., Reddy, K.R., Kumar, A.P., Singh, R.P. (2005). *Polymer Degradation and Stability* **88**, 234.

Paris, O. (2001). "Kleinwinkelstreuung (KWS)", *Experimentelle Methoden der Werkstoffphysik*.

Paul, D.R., Robeson, L.M. (2008). *Polymer* **49**, 3187-3204.

Powell C.F., Oxley J. H., Blocher Jr. J. M., Klerer J. (1966). *Vapor Deposition, Journal of The Electrochemical Society* **113**.

Ragosta, G., Abbate, M., Musto, P., Scarinzi, G., Mascia, L. (2005). *Polymer* **46**, 10506.

Rinzler, A.G., Liu, J., Dai, H., Huffman, C.B., Rodríguez-Macías, F.J., Boul, P.J., Lu, A.H., Heymann, D., Colbert, D.T., Lee, R.S., Fischer, J.E., Rao, A.M., Eklund, P.C., Smalley, R.E. (1998). *Applied Physics A* **67**, 29.

Schneider K., Lang, R. W. (1990). "Plastic – Metals - Ceramics" (Ed.: Hornfeld H. L.), *European Chapter, Switzerland*, 381-394.

Spanoudakis, J., Young, R.J. (1984 a). *Journal of Materials Science* **19**, 473-486.

Spanoudakis, J., Young, R.J. (1984 b). *Journal of Materials Science* **19**, 487-496.

Spieß, L.; Schwarzer, R., Behnken, H., Teichert, G. (2005). „Moderne Röntgenbeugung“ *Teubner-Verlag, Wiesbaden*.

Skrivastava, V.K., Shembekar, P.S. (1990). *Journal of Materials Science* **25**, 3513-3516

Stelzer, S. (2008). "Nanopartikelverstärkte Epoxidharze - Stand der Technik", *Bakkalaureatsarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A*.

Sue, H.-J., Bertram, J.L., Garcia-Meitin, E.I., Wilchester, J.W. Walker L.L (1994). Colloid & Polymer Science **272**, 456-466.

Százdi, T.L. (2006). „Structure-property relationships in polymer/layered silicate nanocomposites“, Budapest University of Technology and Economics, Budapest.

Thostenson, E.T., Li, C., Chou, T.-W. (2005). Composite Science and Technology **65**, 491.

Thostenson, E.T., Chou, T.-W. (2006). Carbon **44**, 3024.

Vakil, U.M., Martin, G.C. (1993). Journal of Materials Science **28**, 4442.

Walter, H. (2003). „Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten Epoxidharzsystemen mittels bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern“, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D.

Wolfahrt, M. (2009). „Charakterisierung von Epoxidharzformulierungen für Verbundwerkstoffe - Einfluss von Aushärtegrad und Aushärteweg“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Wörndle, R. (1996). „Verbundwerkstoffe I und II“, Vorlesungsskriptum, Institut für Konstruieren in Kunst- und Verbundwerkstoffen, Montanuniversität Leoben, A.

Yakobson, B.I., Brabec, C.J., Bernholc J. (1996). “Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear range”, Physical Review Letters **76**, 2511-2514.

Yakobson, B.I., Samsonidze, G. (2000). “Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes”, Carbon **38**, 1675-1680.

Yasmin, A., Abot, J.L., Daniel, I.M. (2003). Scripta Materiala **49**, 81.

Zhang, P., Huang, Y., Geubelle, P.H., Klein, P.A., Hwang, K. C (2002), "The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: a continuum analysis incorporating interatomic potentials", *International Journal of Solids and Structures* **39**, 3893–3906.

Zhao R., Luo W. (2008). *Materials Science and Engineering* **483-484**, 313-315.

Zheng, Ya., Zheng Yi., Ning R. (2003). *Materials Letter* **57**, 2940-2944.

7 Anhang

7.1 DSC-Kurvenverläufe

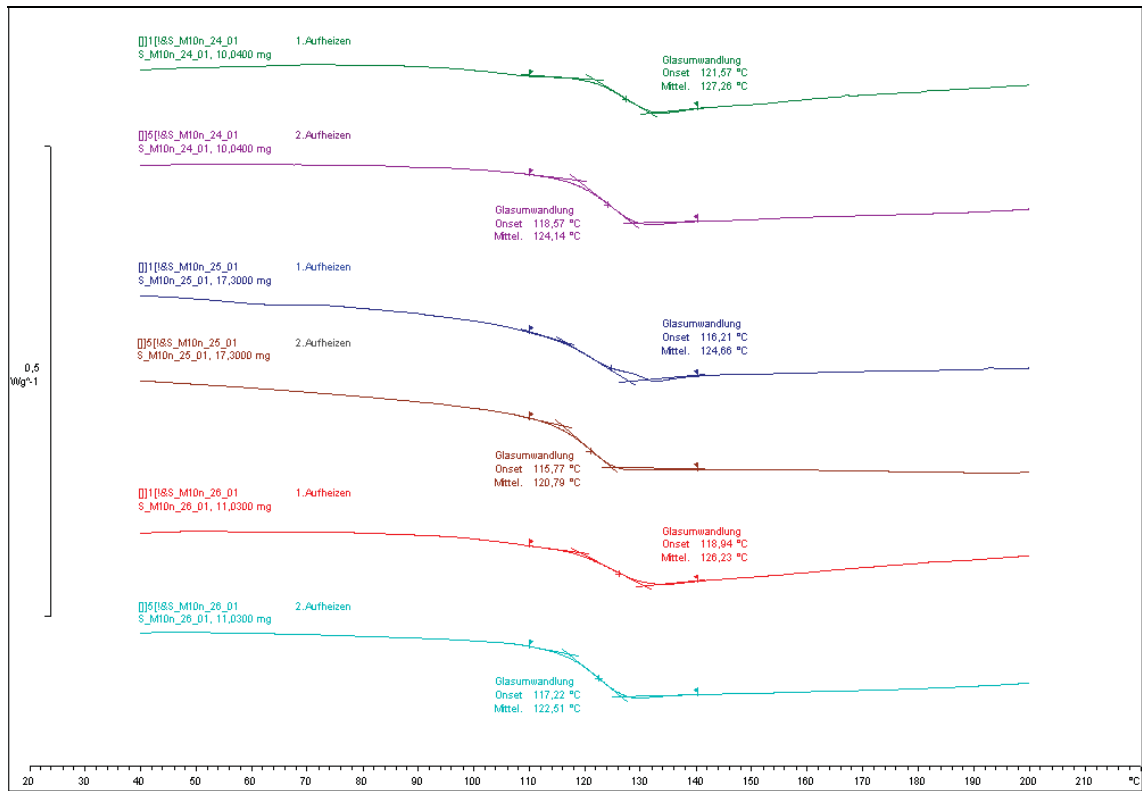
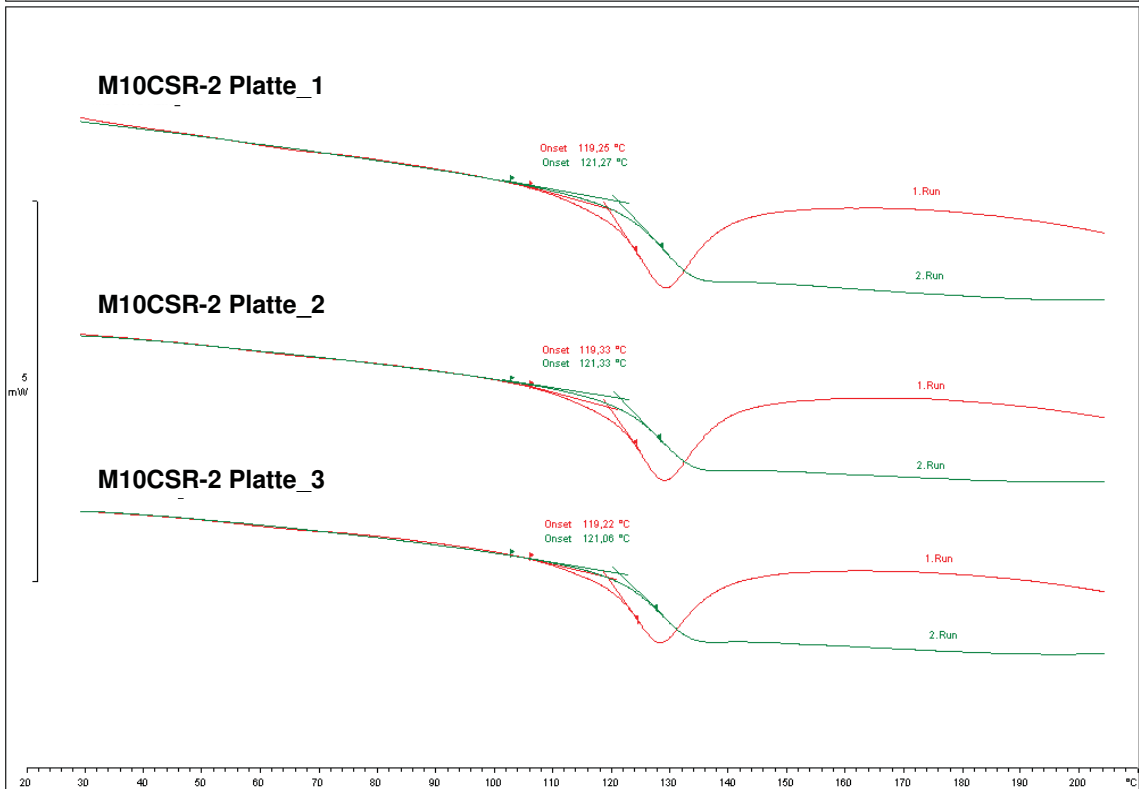
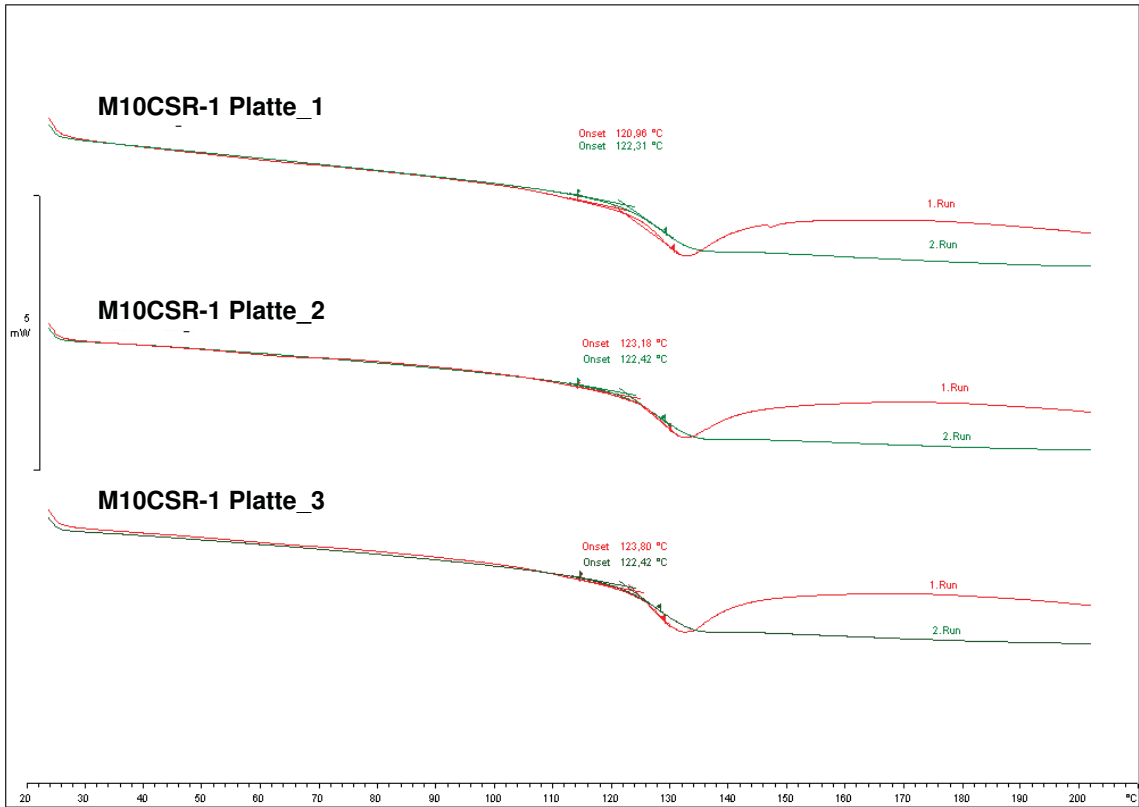


Abb. 7.1: DSC-Kurvenverläufe für das Reinharz M10n bei zweimaligem Aufheizen (exemplarische Probenentnahme aus drei verschiedenen Harzplatten).



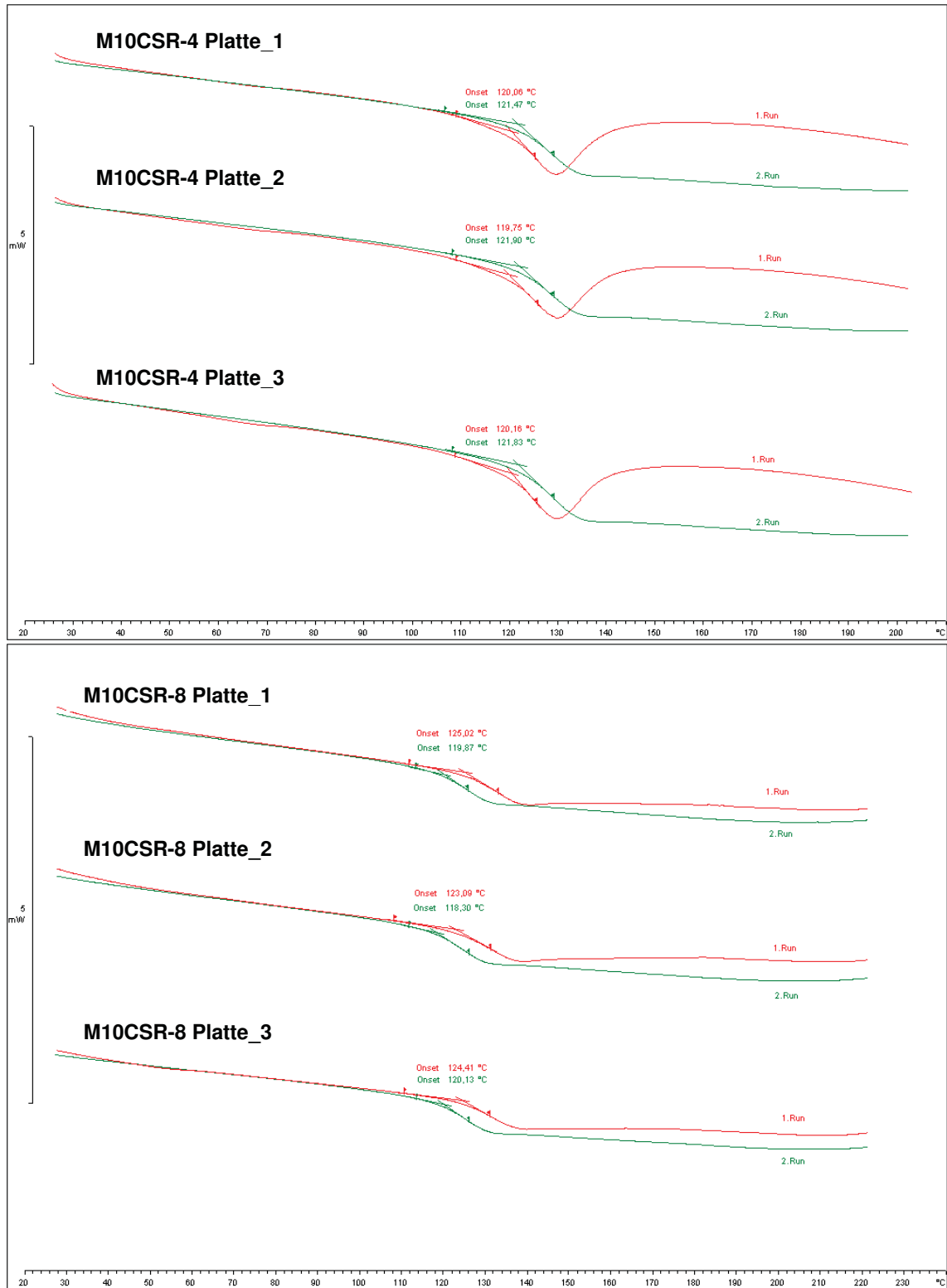
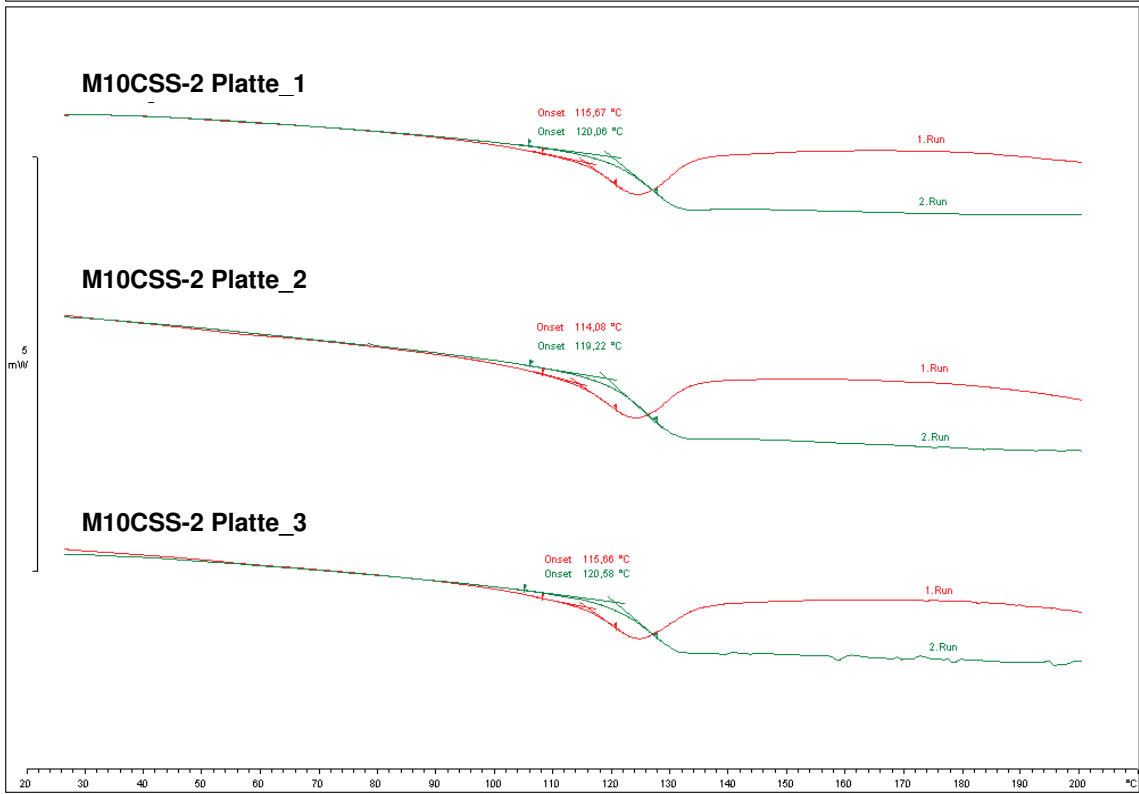
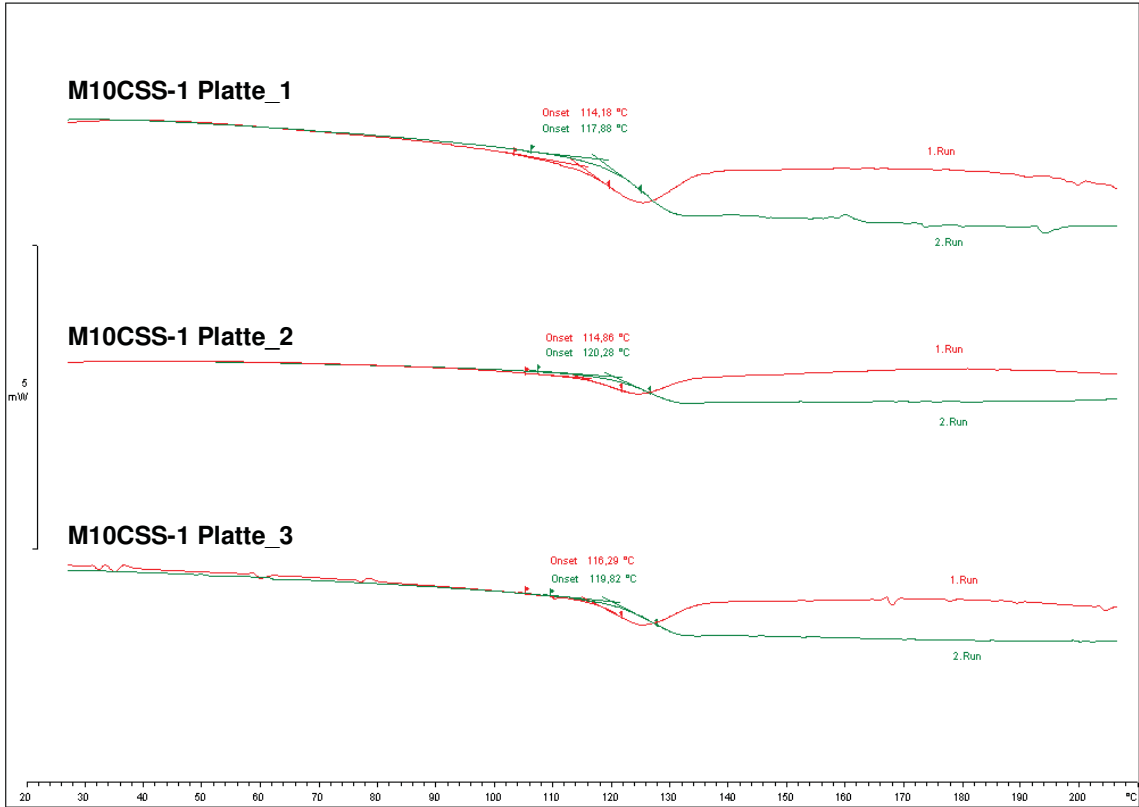


Abb. 7.2: DSC-Kurvenverläufe für die Werkstoffe M10CSR-1, -2, -4, -8 bei zweimaligem Aufheizen (exemplarische Probenentnahme aus drei verschiedenen Harzplatten).



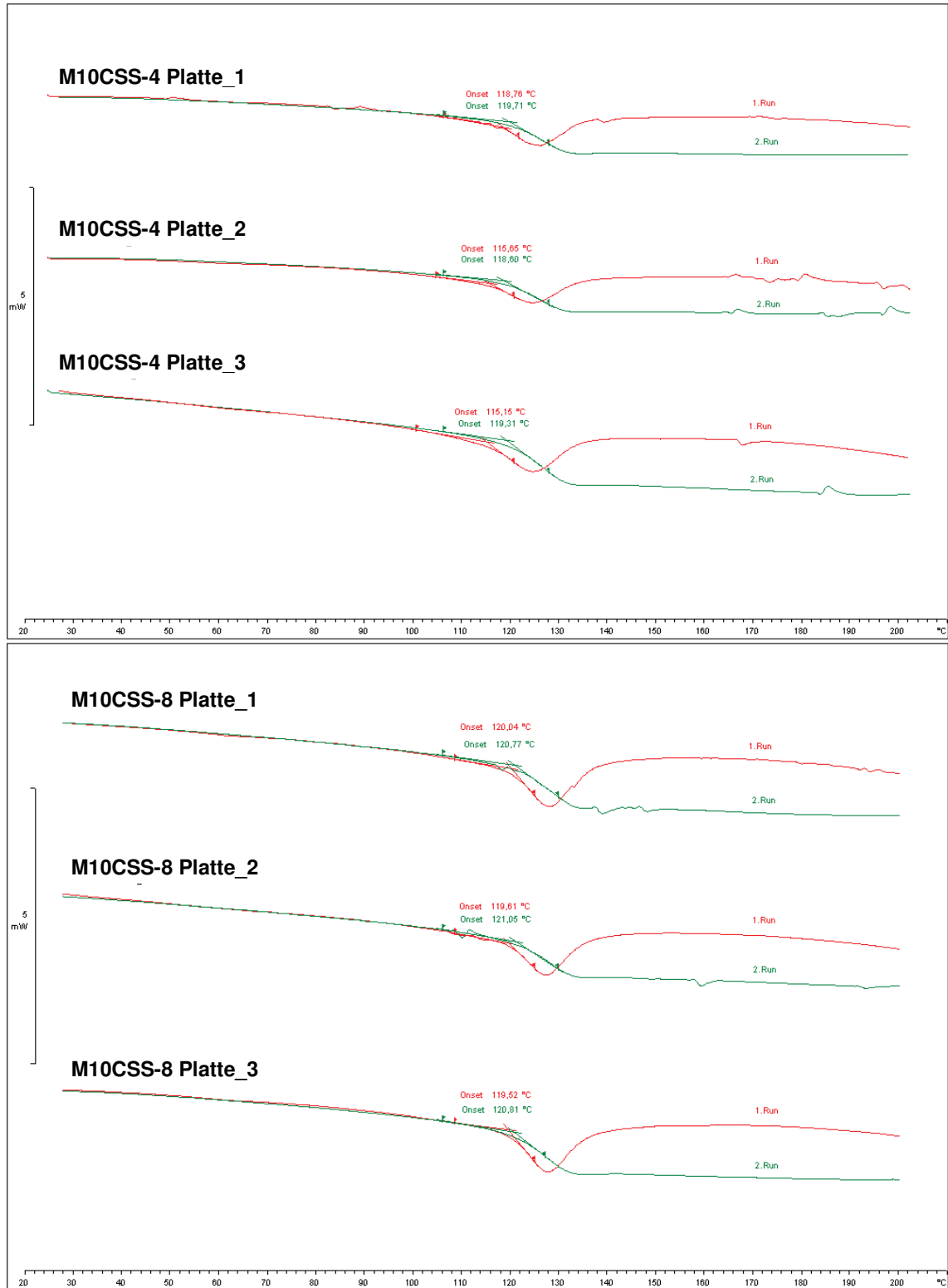
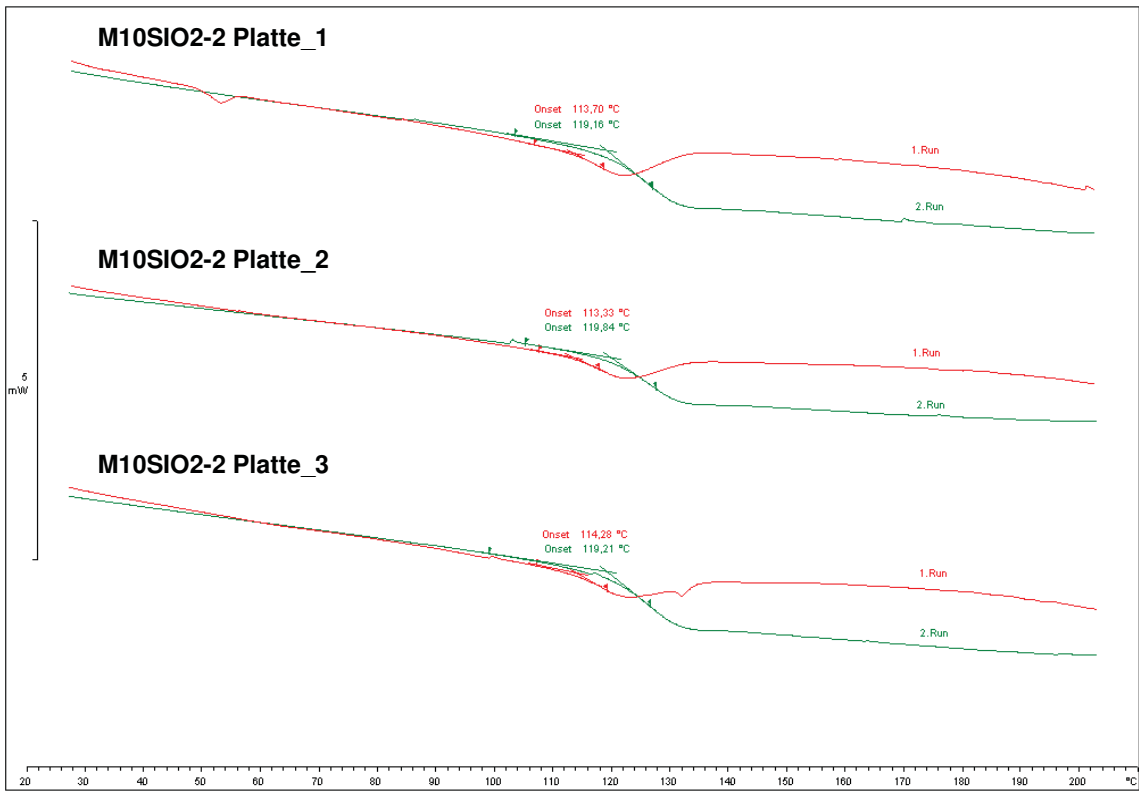
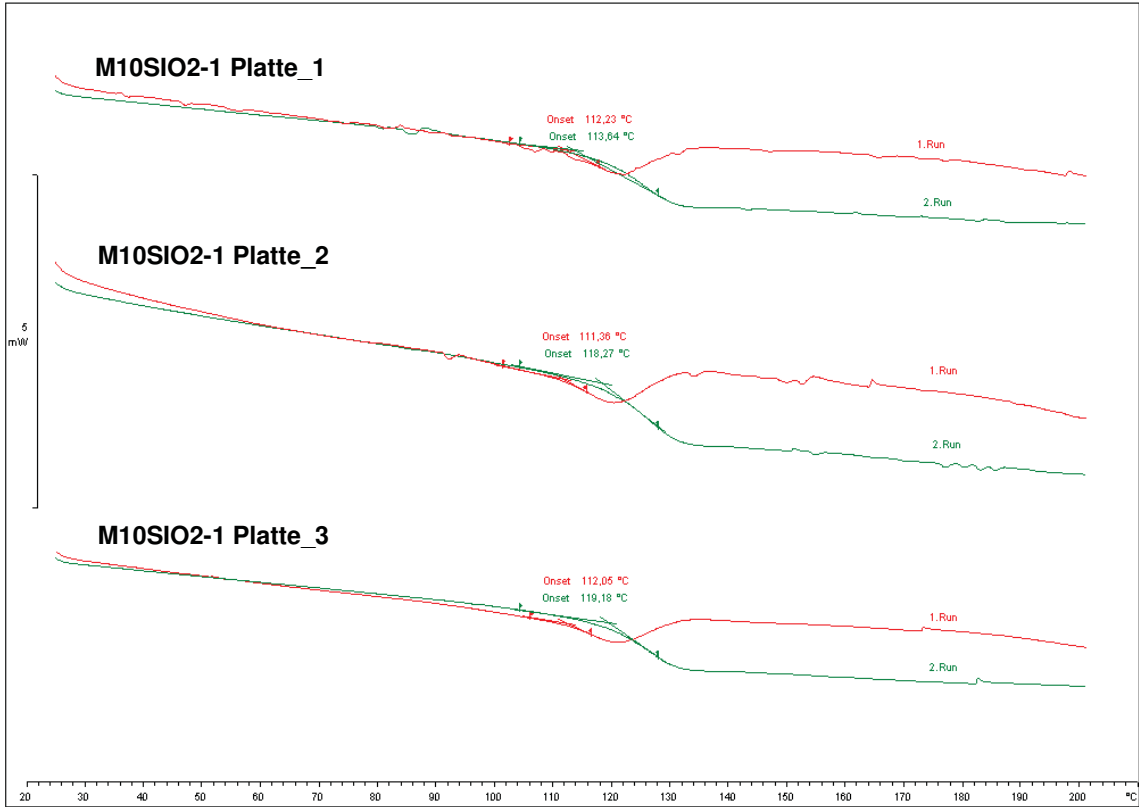


Abb. 7.3: DSC-Kurvenverläufe für die Werkstoffe M10CSS-1, -2, -4, -8 bei zweimaligem Aufheizen (exemplarische Probenentnahme aus drei verschiedenen Harzplatten).



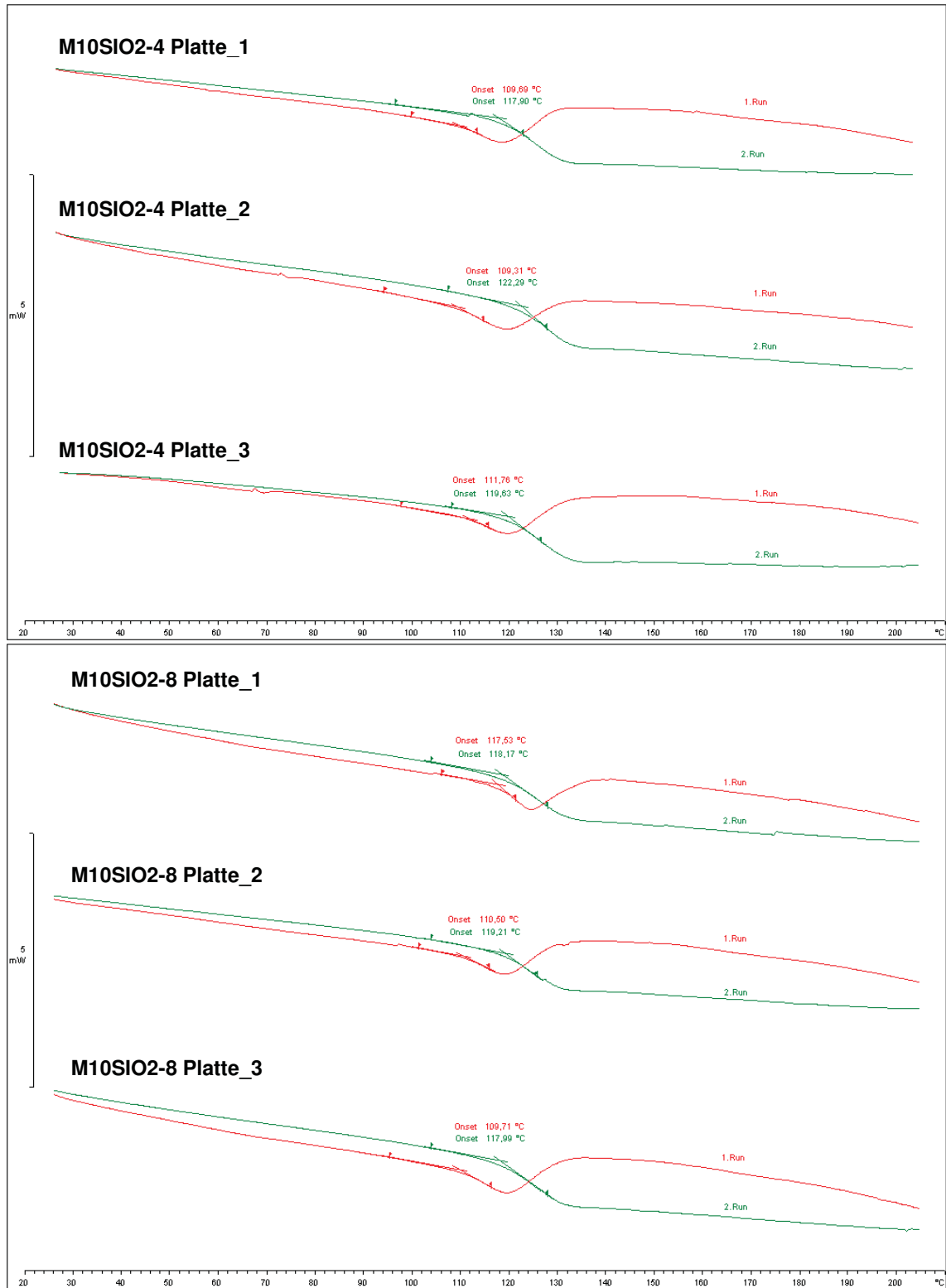
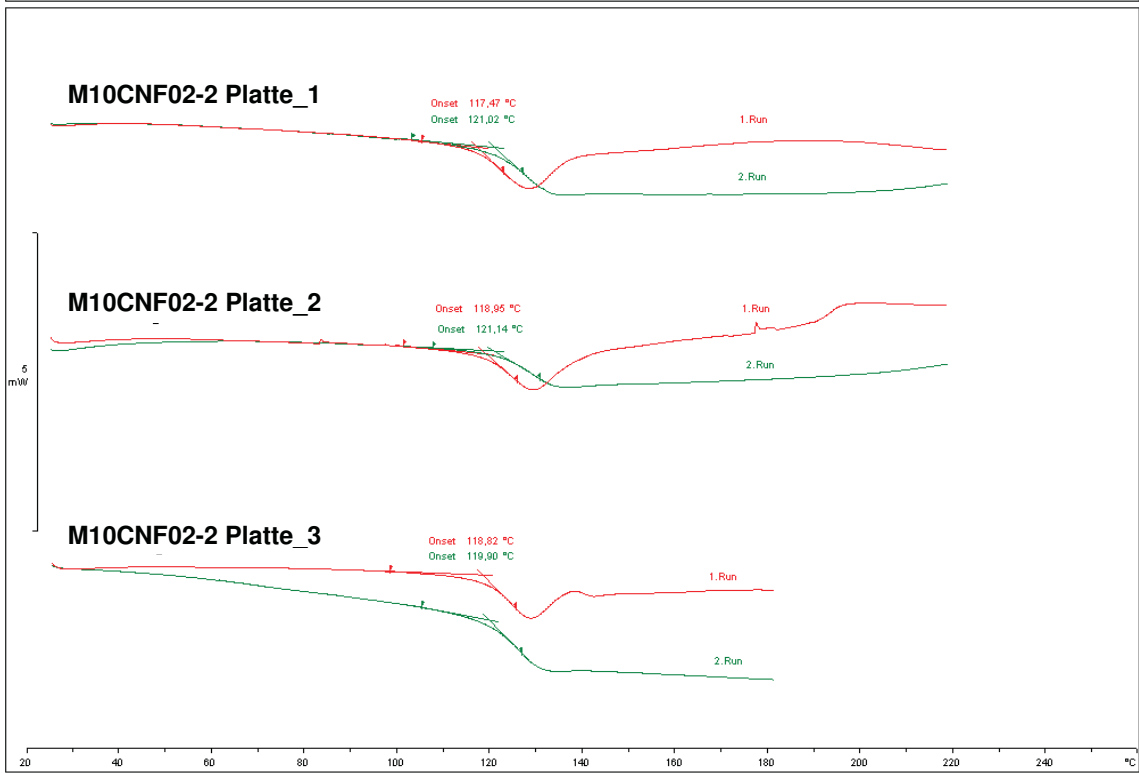
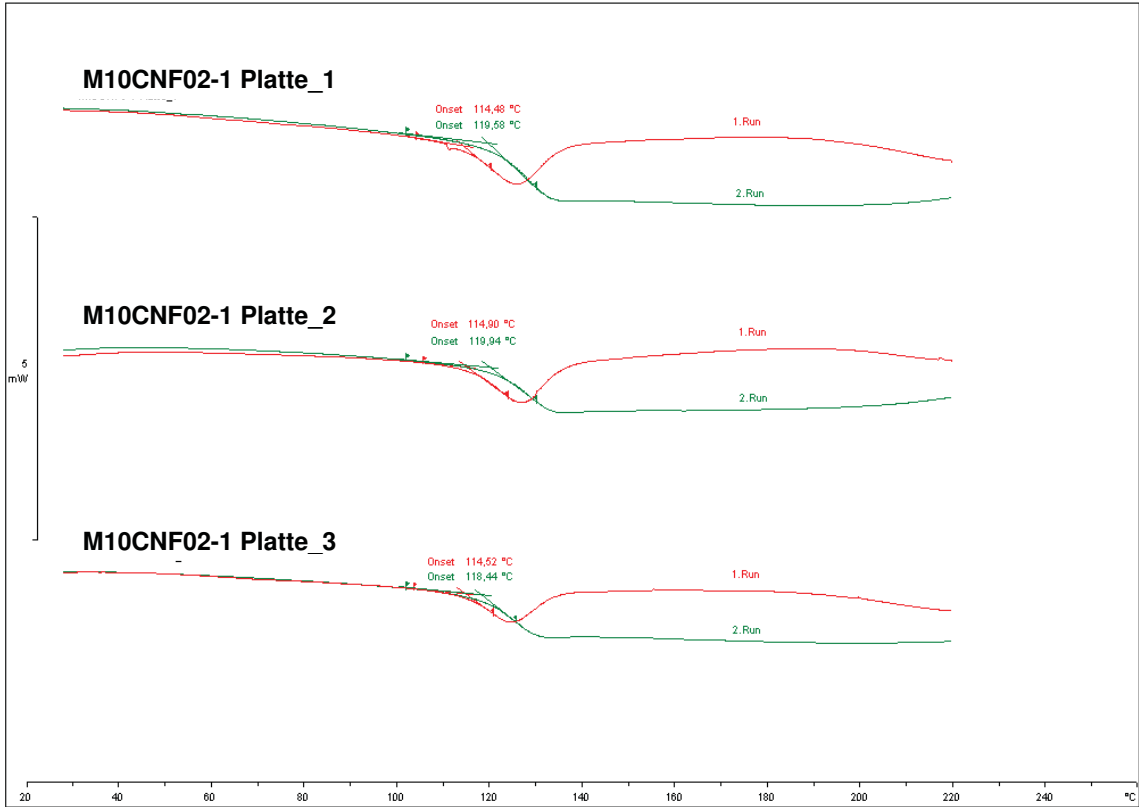


Abb. 7.4: DSC-Kurvenverläufe für die Werkstoffe M10SIO2-1, -2, -4, -8 bei zweimaligem Aufheizen (exemplarische Probenentnahme aus drei verschiedenen Harzplatten).



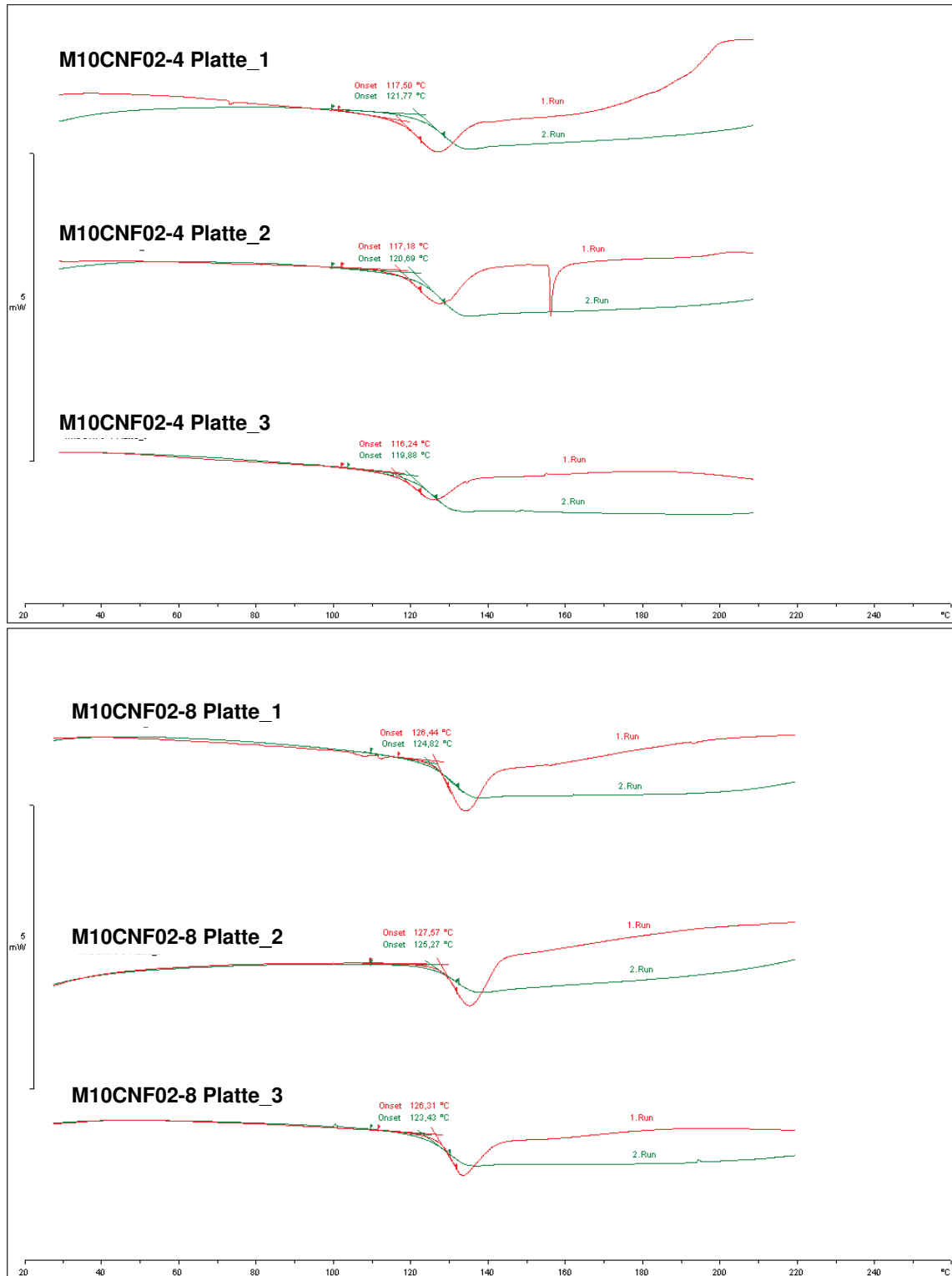


Abb. 7.5: DSC-Kurvenverläufe für die Werkstoffe M10CNF02-1, -2, -4, -8 bei zweimaligem Aufheizen (exemplarische Probenentnahme aus drei verschiedenen Harzplatten).

7.2 Repräsentative Kurvenverläufe aus dem Zugversuch

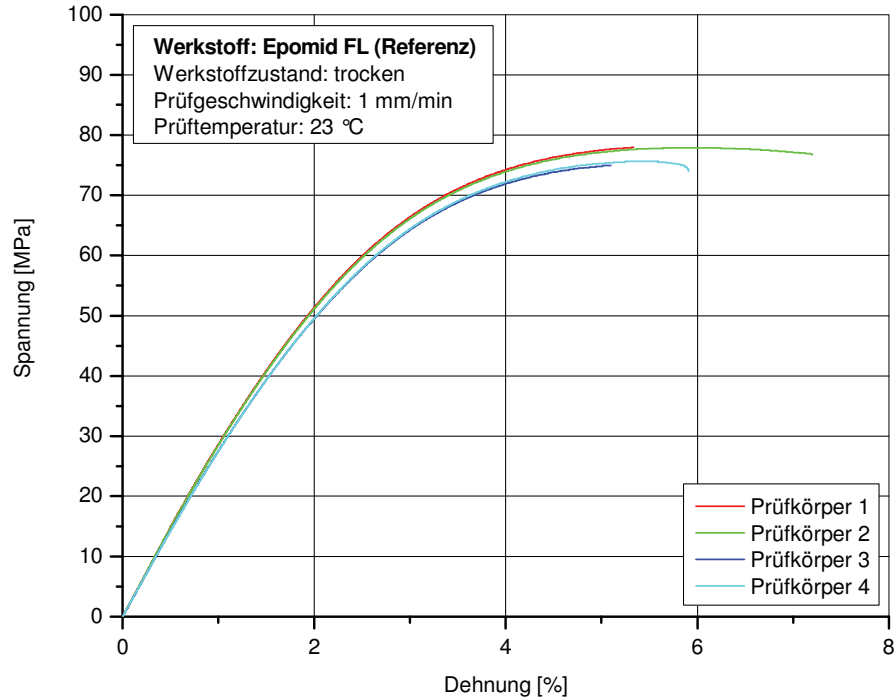


Abb. 7.6: Repräsentative Kurvenverläufe aus dem monotonen Zugversuch für das Basisharz M10n.

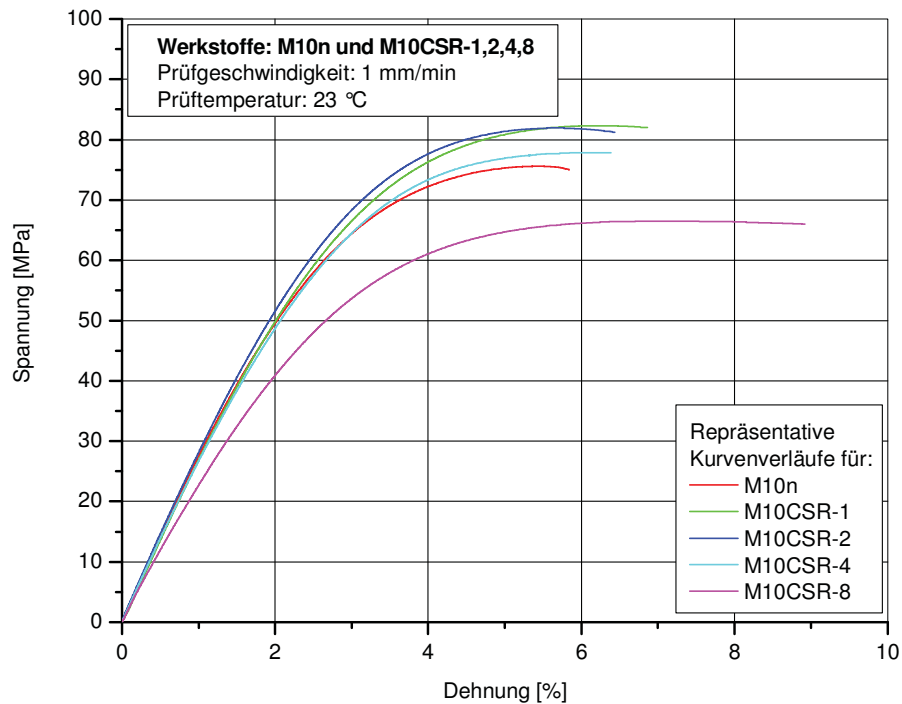


Abb. 7.7: Repräsentative Kurvenverläufe aus dem monotonen Zugversuch für die Werkstoffe M10CSR-1,-2,-4,-8.

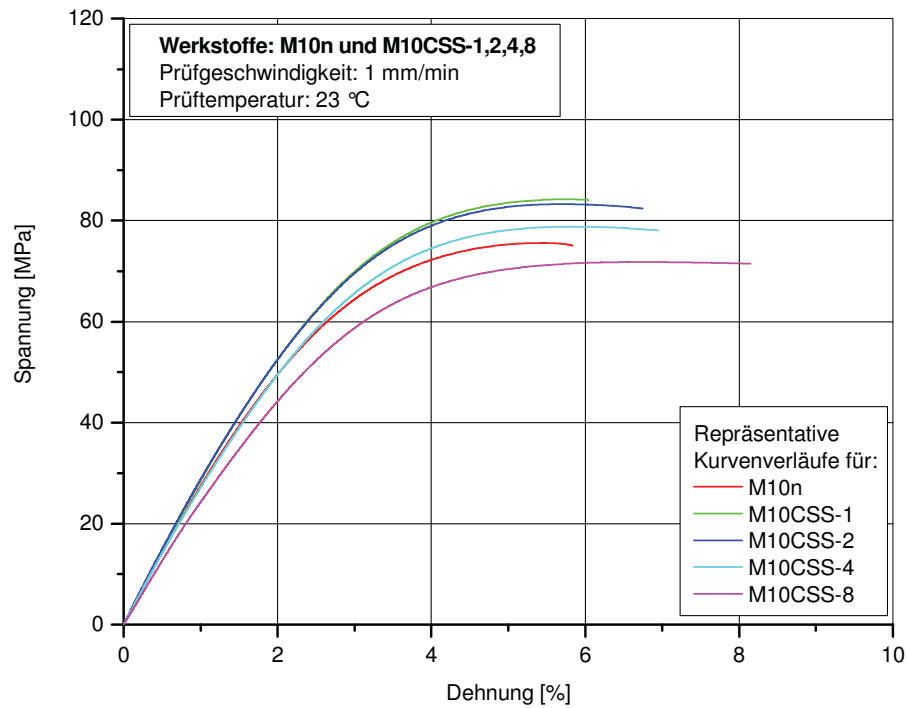


Abb. 7.8: Repräsentative Kurvenverläufe aus dem monotonen Zugversuch für die Werkstoffe M10CSS-1,-2,-4,-8.

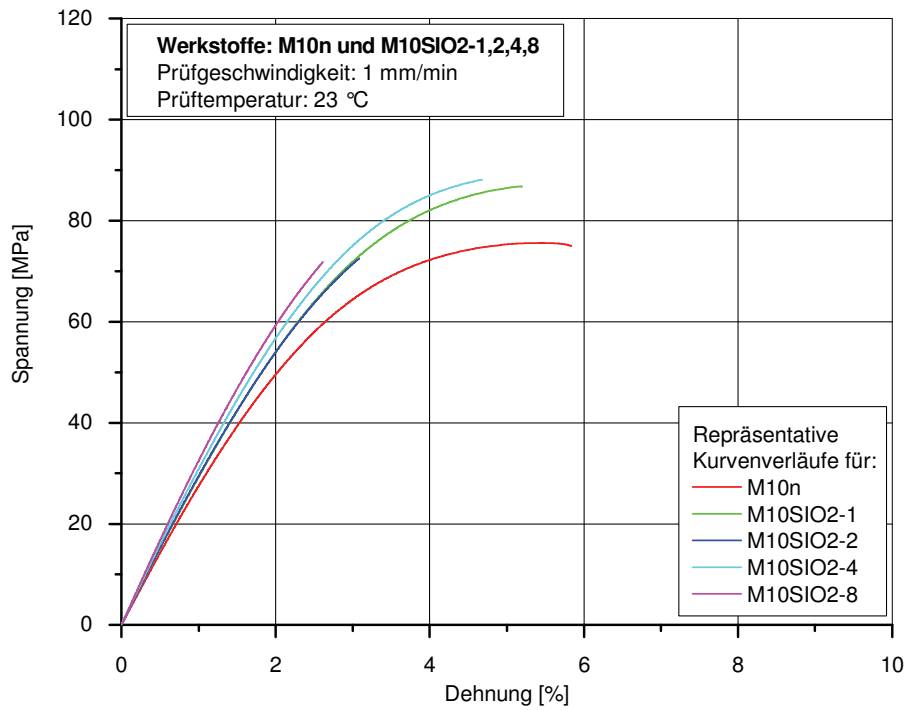


Abb. 7.9: Repräsentative Kurvenverläufe aus dem monotonen Zugversuch für die Werkstoffe M10SIO2-1,-2,-4,-8.

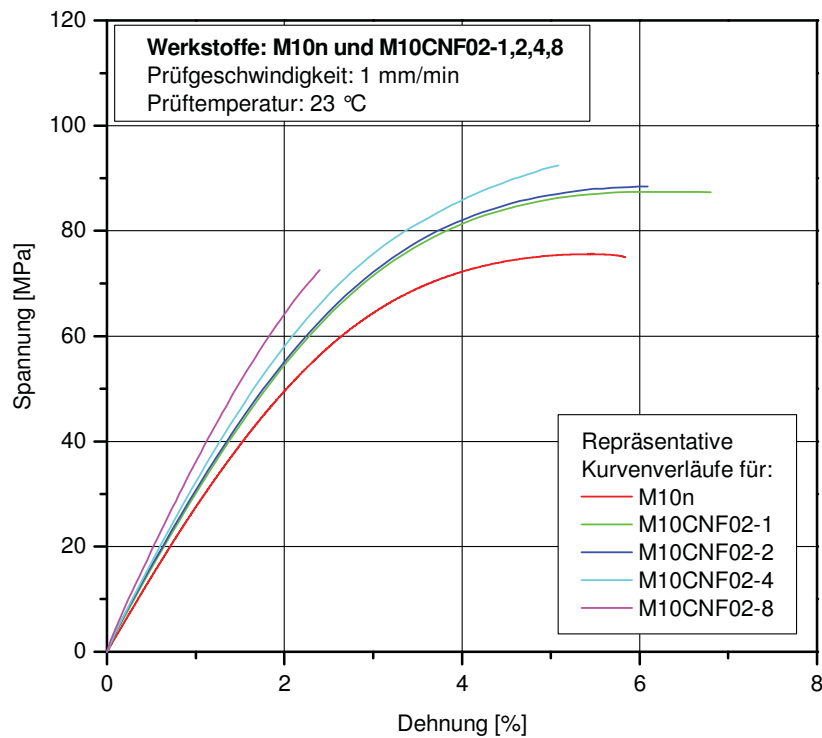


Abb. 7.10: Repräsentative Kurvenverläufe aus dem monotonen Zugversuch für die Werkstoffe M10CNF02-1,-2,-4,-8.

7.3 Repräsentative Kurvenverläufe aus der DMA

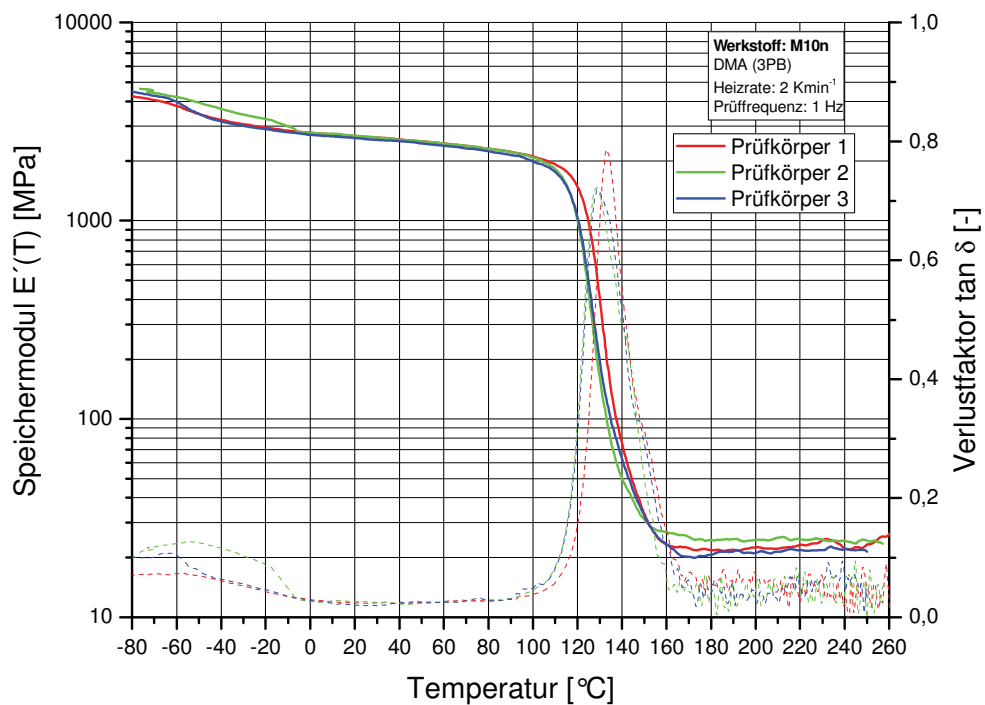


Abb. 7.11: Repräsentative Kurvenverläufe aus der DMA für das Basisharz M10n.

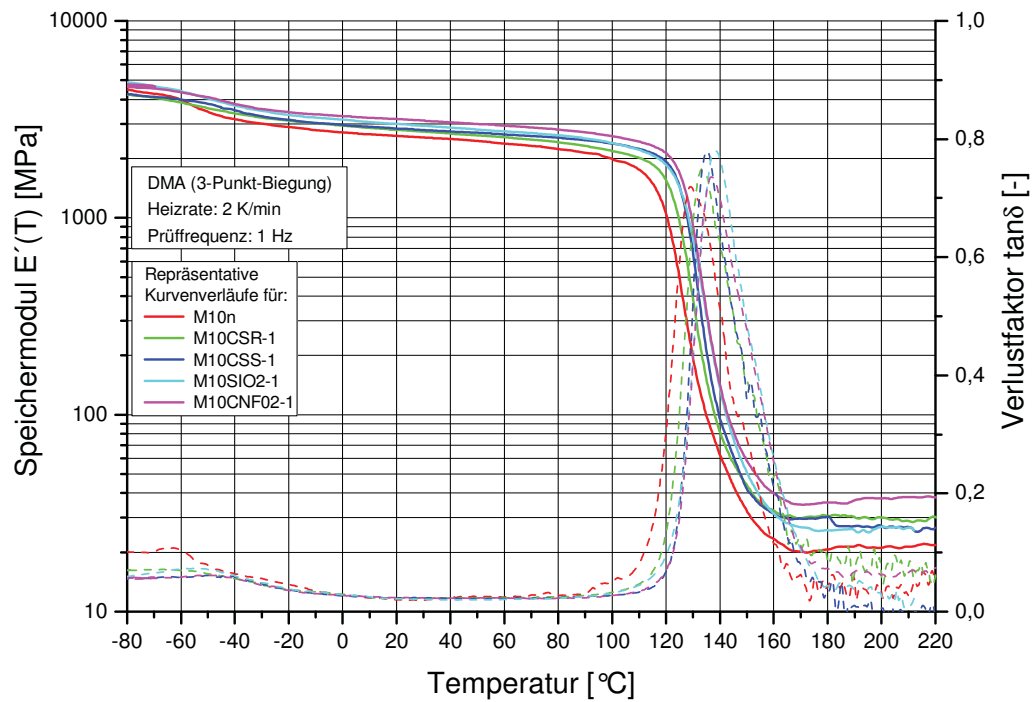


Abb. 7.12: Repräsentative Kurvenverläufe aus der DMA für die Werkstoffe M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02 mit 1 Gew.-%.

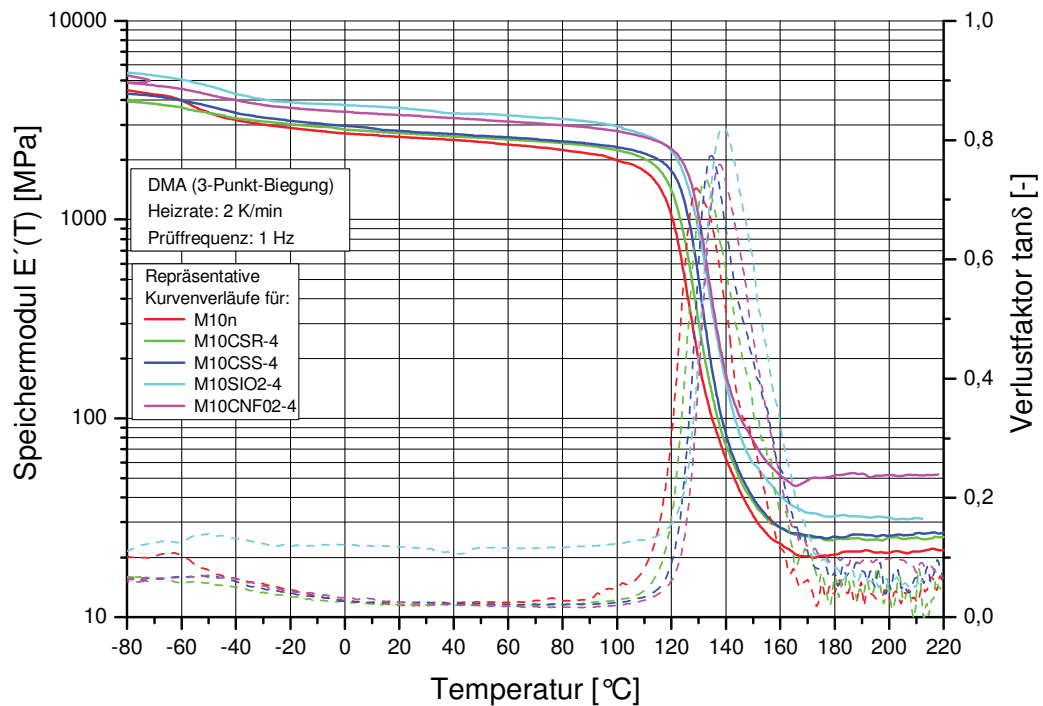


Abb. 7.13: Repräsentative Kurvenverläufe aus der DMA für die Werkstoffe M10n, M10CSR, M10CSS, M10SIO2 und M10CNF02 mit 2 Gew.-%.